

Proyecto Final de Máster
Ciencia e Ingeniería de Materiales

**Caracterización de láminas de materiales compuestos de
polietilentereftalato con partículas cerámicas**

MEMORIA



Autor:	Daniel López Santana
Directora:	Diana Cayuela Marín
Tutor:	José María Manero Planella
Coordinador:	Orlando Santana Pérez
Convocatoria:	Septiembre 2014



Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Agradecimientos

Se agradece al proyecto MAT2010-20324-C02, la aportación para la contratación de personal y ayuda financiera en la realización de este trabajo. También se agradece al «Grup de Recerca en Tecnologia Tèxtil (TECTEX) 2009 SGR 968», la contratación efectuada para la realización de los trabajos de este proyecto en el INTEXTER (UPC).

También deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado en la realización de esta tesis:

En primer lugar al Dr. Albert Manich, por su paciencia, entrega y su enorme ayuda durante todo el tiempo que ha durado este trabajo, sin el cual habría sido imposible su realización.

A mi directora Diana Cayuela y a mi tutor José María Manero, que me han ayudado para que el trabajo tuviese la consistencia necesaria para ser entregado.

Al coordinador del máster Orlando Santana por su orientación previa a comenzar el trabajo, que me guió y me aconsejó cómo debía enfocar el proyecto.

A Josep Carilla, que me ha ofrecido alojamiento en el laboratorio de análisis térmicos del Instituto de Química Avanzada de Catalunya, y me ha permitido usar los equipos para realizar ensayos.

A Carmen Escamilla y a Montse García del Instituto de Investigación Tèxtil y Cooperación Industrial de Terrassa (INTEXTER), por la ayuda ofrecida durante mi estancia en el INTEXTER haciendo planchas y ensayos. También le agradezco la ayuda que me han ofrecido Davinia Roig y Maria Cot, en forma de fotografías, datos y apoyo, para hacer este trabajo.

A Carmen Ferrero, que me ayudó con los ensayos que hizo y me apoyó en todo momento.

A los compañeros del IQAC, por la acogida con la que me recibieron durante mi estancia allí.

Y finalmente, pero no menos importante, a mi esposa, mis hijos, mis padres y suegros, y también a mis hermanos y cuñados/as, por la paciencia, la ayuda, el cariño y el apoyo que me han dado durante todo este tiempo de realización del trabajo final de master.

Resumen

En este trabajo se estudia el efecto de la inclusión de micropartículas y nanopartículas de distintos tipos de cerámicas (dióxido de titanio con formas cristalinas de rutilo y anatasa, y carburo de silicio) en láminas de polietilentereftalato, teniendo en cuenta el efecto de la concentración de cerámicas y dispersante, el tamaño y tipo de partícula. Las láminas se someten a ensayos mecánicos de tracción y flexión. Se realiza la caracterización térmica a través de calorimetría diferencial de barrido y análisis termomecánico. Se aplican las técnicas de diseño de experimentos y de análisis estadístico de resultados para modelizar la influencia de las variables del proceso en las respuestas, y determinar valores óptimos. Una vez optimizadas las propiedades (valores máximos de características mecánicas, máxima estabilidad térmica) se derivan conclusiones prácticas para futuras aplicaciones que se puedan hacer sobre estos materiales compuestos de polietilentereftalato en aplicaciones tanto textiles como de materiales técnicos de aplicación industrial, además de indicar futuras líneas de interés para este tipo de materiales.

Índice

	Página
Agradecimientos	2
Resumen	3
Índice	4
1. Objetivo del proyecto	7
2. Introducción	8
2.1. Polímeros semicristalinos	10
2.1.1. Micromorfología	10
2.1.2. Cristalinidad y orientación	12
2.2. Nanotecnología y materiales poliméricos	16
2.2.1. Características principales de las nanopartículas	19
2.3. Aditivos	19
2.3.1. Mecanismos de mezclado	20
2.3.2. Dispersante	21
2.4. Materiales compuestos	21
2.4.1. Estructura de materiales compuestos	22
2.4.2. Materiales compuestos reforzados con partículas	22
2.5. Partículas cerámicas	25
2.5.1. Dióxido de titanio TiO ₂	26
2.5.2. Carburo de silicio SiC	30
2.5.3. Elección del dispersante para las partículas cerámicas	31
2.5.4. Homogeneidad de la dispersión de partículas	33
3. Materiales	36
3.1. Matriz	36
3.2. Partículas cerámicas de refuerzo	36
3.2.1. TiO ₂ Nanorutilo (Serie 1)	36
3.2.2. TiO ₂ Microrutilo (Serie 2)	37
3.2.3. TiO ₂ Microanatasa (Serie 4)	38
3.2.4. Nano SiC (Serie 7)	39
3.3. Dispersante	40
3.4. Plan experimental para el estudio de la influencia del tipo, tamaño y concentración de partículas y de dispersante en las propiedades de los composites	41
4. Métodos	43

4.1.	Mezclas Partículas+Dispersante	43
4.2.	Extrusión	47
4.3.	Planchas composites	49
4.4.	Análisis termomecánico (TMA)	53
4.5.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	56
4.6.	Ensayo de flexión	60
4.7.	Ensayo de tracción	63
5.	Resultados	67
5.1.	Resultados experimentales del Nanorutilo (Serie 1)	68
5.1.1.	Influencia del nanorutilo en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva de desplazamiento	68
5.1.2.	Influencia del nanorutilo en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del Módulo de Young y del ángulo de desfase	80
5.1.3.	Influencia del nanorutilo en el comportamiento mecánico de los composites de PET: ensayo de flexión en voladizo a temperatura ambiente	91
5.1.4.	Influencia del nanorutilo en el comportamiento térmico de los composites de PET: ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	98
5.2.	Resultados experimentales del Microrutilo (Serie 2)	102
5.2.1.	Influencia del microrutilo en el comportamiento mecánico de los composites de PET: parámetros del ensayo de tracción	102
5.2.2.	Influencia del microrutilo en el comportamiento térmico de los composites de PET: parámetros del ensayo de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)	114
5.3.	Resultados experimentales de la Microanatasa (Serie 4)	118
5.3.1.	Influencia de la microanatasa en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva de desplazamiento	118
5.3.2.	Influencia de la microanatasa en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del módulo de Young y del ángulo de desfase	127
5.3.3.	Influencia de la microanatasa en el comportamiento mecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del ensayo de tracción a temperatura ambiente y a 110°C	135
5.3.4.	Influencia de la microanatasa en el comportamiento térmico de los composites de PET: parámetros de la curva de calorimetría diferencial de barrido	150
5.4.	Resultados experimentales del Nanocarburo de silicio (Serie 7)	153

5.4.1. Influencia del nanoSiC en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva de desplazamiento	153
5.4.2. Influencia del nanoSiC en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del Módulo de Young y del ángulo de desfase	159
5.4.3. Influencia del nanoSiC en el comportamiento mecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del ensayo de tracción a temperatura ambiente y a 110°C	167
5.4.4. Influencia del nanoSiC en el comportamiento térmico de los composites de PET: parámetros de la curva de calorimetría diferencial de barrido	175
6. Discusión	179
6.1. Influencia del tamaño de partícula del TiO ₂ (rutilo) en las características de los materiales compuestos PET/partículas: análisis calorimétrico	179
6.2. Influencia de la forma cristalográfica del TiO ₂ (rutilo y anatasa) en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas: análisis calorimétrico	182
6.3. Influencia del tipo de nanopartículas en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas: análisis calorimétrico	184
6.4. Influencia del tipo y/o tamaño de partículas en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas: análisis termomecánico (TMA)	188
6.4.1. TE _{on}	189
6.4.2. TE _{inf}	191
6.4.3. D _{inf}	192
6.4.4. ΔE	193
6.4.5. Relación entre la temperatura de transición vítrea determinada por DSC y la temperatura de inicio de caída del módulo de Young determinada por TMA	195
6.5. Influencia del tipo de partícula para diferentes tamaños de partículas en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas	196
6.5.1. Propiedades mecánicas de tracción	196
6.5.2. Propiedades mecánicas de flexión	197
6.6. Influencia de los tipos de partículas sobre las propiedades más relevantes de los composites obtenidos	199
7. Conclusiones	202
8. Trabajos futuros	205
9. Referencias Bibliográficas	206

1. Objetivo del proyecto

En este trabajo se han estudiado láminas de poliéster reforzadas con partículas cerámicas de dióxido de titanio y carburo de silicio. Las variables controladas en el proceso de fabricación han sido la concentración, tipo de cristal y tamaño de partículas incluidas, y el porcentaje de dispersante.

El objetivo general de este proyecto consiste en caracterizar diferentes láminas de un material compuesto por polietilentereftalato (PET) y partículas cerámicas, por medio de análisis térmicos y mecánicos, con el propósito de estudiar la variación de las propiedades que estas partículas cerámicas confieren a la matriz polimérica. Las propiedades que se consideran en este trabajo, tienen relación con la estabilidad térmica de los materiales compuestos, y las propiedades mecánicas de los mismos.

2. Introducción

El polietilentereftalato (más conocido por las siglas PET) es un polímero que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Pertenecce al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres y es un polímero termoplástico lineal, con un alto grado de cristalinidad, según los tratamientos térmicos y de orientación que haya sufrido durante el proceso de fabricación. Según el grado de cristalinidad del polímero, se presentan diferencias en la densidad, la temperatura de transición vítrea, y el índice de refracción. Los valores más característicos se presentan en la tabla siguiente, según se trate del PET amorfo, semicristalino o muy cristalizado (12).

Propiedad	PET amorfo	PET semicristalino	PET muy cristalizado
densidad [g/cm ³]	1,33 - 1,335	1,385 - 1,390 (orienté)	1,42
T _g (°C)	67	70	81 - 125
Índice de refracción	1,576 (25 °C)		1,64 (23 °C)
T _m (°C)		280 (equilibrio) 250 -265 (PET comercial)	

T21-Tabla de propiedades del PET.

Los materiales obtenidos con PET constituyen la gama de productos más amplia, por ser éste el polímero más versátil y el tercero más fabricado a nivel mundial (constituye aproximadamente el 18% de la producción mundial de polímeros, siendo superada sólo por la del polietileno y la del polipropileno). El peso molecular de este polímero puede alcanzar valores de 15.000-25.000 g/mol, y mediante tratamientos térmicos entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, se pueden alcanzar incrementos de masa molecular hasta 430.000 g/mol. Este aumento de masa molar permite que el polímero sea muy útil para aplicaciones de moldeo (9).

POLÍMERO	DENOMINACIÓN	PREPARACIÓN A PARTIR DE
$\text{HO} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}- \end{array} \right)_n \text{H}$	Poli(etilentereftalato) PET	Polietilentereftalato (DMT)/Ácido Tereftálico (AT) y etilenglicol (EG)

Como todos los termoplásticos puede ser procesado mediante extrusión, inyección, inyección y soplado, soplado de preforma y termoconformado.

Las características más relevantes de este polímero, son las siguientes:

- Alta rigidez y dureza.
- Altísima resistencia a los esfuerzos permanentes y al desgaste, ya que presenta alta rigidez y dureza.
- Gran indeformabilidad al calor (buena estabilidad térmica).
- Buena resistencia a la radiación de alta energía.
- Alta estabilidad dimensional.
- Bajo coeficiente de fricción.
- Baja conductividad eléctrica y buenas características dieléctricas.
- Alta resistencia a los agentes químicos y estabilidad a la intemperie.
- Baja absorción de humedad que lo hacen muy adecuado para la fabricación de fibras.

El poliéster más utilizado es el PET semicristalino, con un rango de propiedades características que pueden variar entre los márgenes que se indican en la tabla siguiente.

PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR
Densidad	g/cm ³	1.34 – 1.39
Resistencia a la tensión	Mpa	59 -72
Resistencia a la compresión	Mpa	76 – 128
Resistencia al impacto, Izod	J/mm	0.01 – 0.04
Dureza	--	Rockwell M94 –M101
Dilatación térmica	10 ⁻⁴ /°C	15.2 – 24
Resistencia al calor	°C	80 – 120
Resistencia dieléctrica	V/mm	13780 – 15750
Constante dieléctrica (60 Hz)	--	3.65
Absorción de agua (24h)	%	0.02
Velocidad de combustión	mm/min	Consumo lento
Efecto luz solar	--	Se decolora ligeramente
Calidad de mecanizado	--	Excelente
Calidad óptica	--	Transparente a opaco
Temperatura de fusión	°C	244 - 254

T22-Propiedades del PET semicristalino.

Entre las aplicaciones más destacables del PET se encuentran las siguientes:

- Fabricación de piezas técnicas (sector electro-electrónico)
- Fibras de poliéster (sector textil y textil técnico)
- Fabricación de envases (para bebidas, cosmética, químicos, conservas, aceites, medicamentos, etc.)
- Aplicaciones técnicas en la obtención de materiales compuestos reforzados con partículas.

2.1. Polímeros semicristalinos

El enfriamiento de algunos polímeros fundidos conduce a la formación de sustancias vítreas, cuyas macromoléculas pierden su movilidad en la transición del líquido a sólido, en particular cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de transición vítrea, alcanzando el estado vítreo donde las macromoléculas adoptan una posición fija. Durante este enfriamiento puede tener lugar una cristalización, que difiere en varios aspectos de la de los productos de bajo peso molecular. Por encima de la transición vítrea el producto solidificado posee todavía una fracción importante de la estructura desordenada propia del estado líquido (materia desordenada o amorfa) que, por debajo de la transición vítrea pierde su movilidad (7).

La fusión de los polímeros semicristalinos como el PET se presenta en un intervalo de temperaturas mucho más amplio que el de los productos cristalinos de bajo peso molecular. Este intervalo se atribuye a la existencia de agrupaciones morfológicas de diferentes tipos y tamaños, pues se sabe que el punto de fusión disminuye cuando aumenta la relación superficie/volumen de los cristales (21).

2.1.1. Micromorfología

La estructura de los materiales poliméricos se refiere al modo de integrarse sus macromoléculas componentes en zonas o regiones cristalinas y no cristalinas, las cuales se agrupan para formar fibrillas u otras estructuras supramoleculares en agregados de tamaños de complejidad variable.

Las regiones o zonas cristalinas y no cristalinas se integran formando microfibrillas y macrofibrillas por agrupamiento de aquellas, en particular cuando el polímero se extruye en forma de filamento para, mediante estirados sucesivos producir fibras. Por su gran importancia en las propiedades de las fibras, la cristalinidad y la orientación son los parámetros más importantes de la estructura fina de las fibras (4).

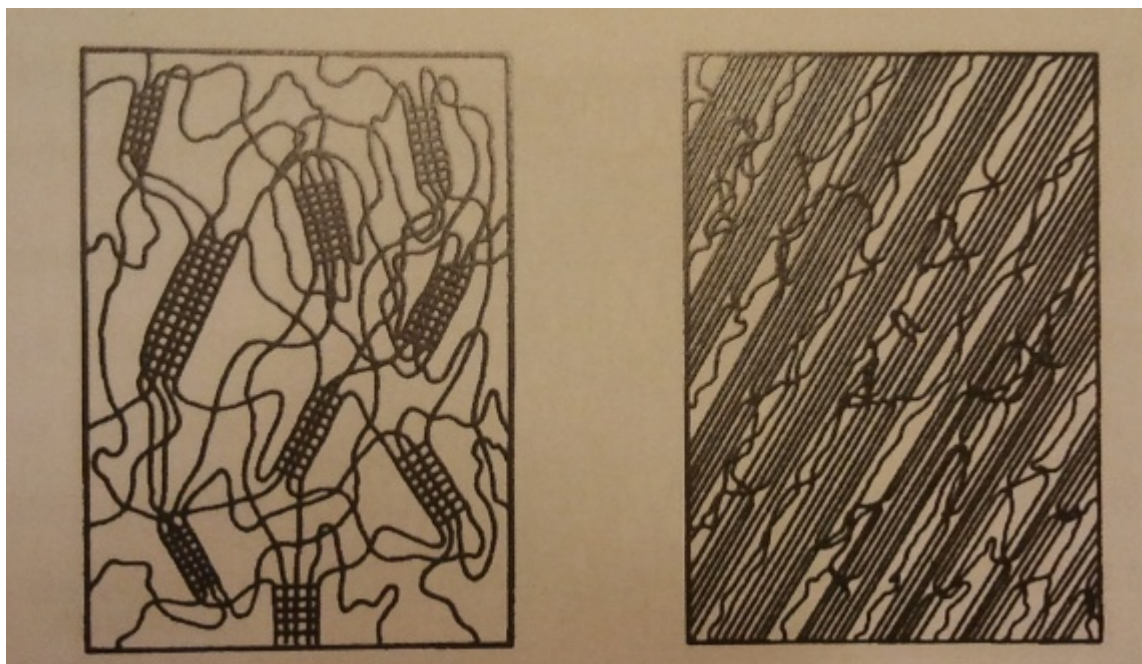
La cristalinidad se refiere a la ordenación tridimensional de los átomos y moléculas en el polímero, mientras que la orientación está relacionada con la dirección preferente de las macromoléculas lineales en la estructura.

Con la microestructura del polímero están relacionados aspectos como:

- la forma de las cadenas macromoleculares,
- su modo de agruparse para formar una malla cristalina,
- las zonas cristalinas y amorfas del PET, así como las de orden intermedio,
- la distribución porcentual de la ordenación en el polímero,
- el grado de orden o cristalinidad del poliéster,
- los cristalitos componentes de la fracción cristalina,
- y la distribución de tamaños de las zonas cristalinas.

La estructura química no depende de la forma de presentación del polímero, ni tampoco de cómo se ha procesado, pero la microestructura sí depende de las condiciones en que ha sido procesado. Los aspectos microestructurales que se consideran en las fibras pueden extrapolarse también a otras formas de presentación del polímero (20).

Las cadenas poliméricas se yuxtaponen en un cristal con el fin de adoptar las conformaciones correspondientes a las formas más estables. La coordinación de las zonas cristalinas y de las zonas amorfas en la estructura global del polímero resulta difícil debido a la no fácil integración de datos procedentes de diferentes técnicas en un modelo estructural coherente. En este trabajo, esta problemática se ha observado a la hora de analizar resultados experimentales y relacionarlos con la estructura y las características internas de los composites (24).



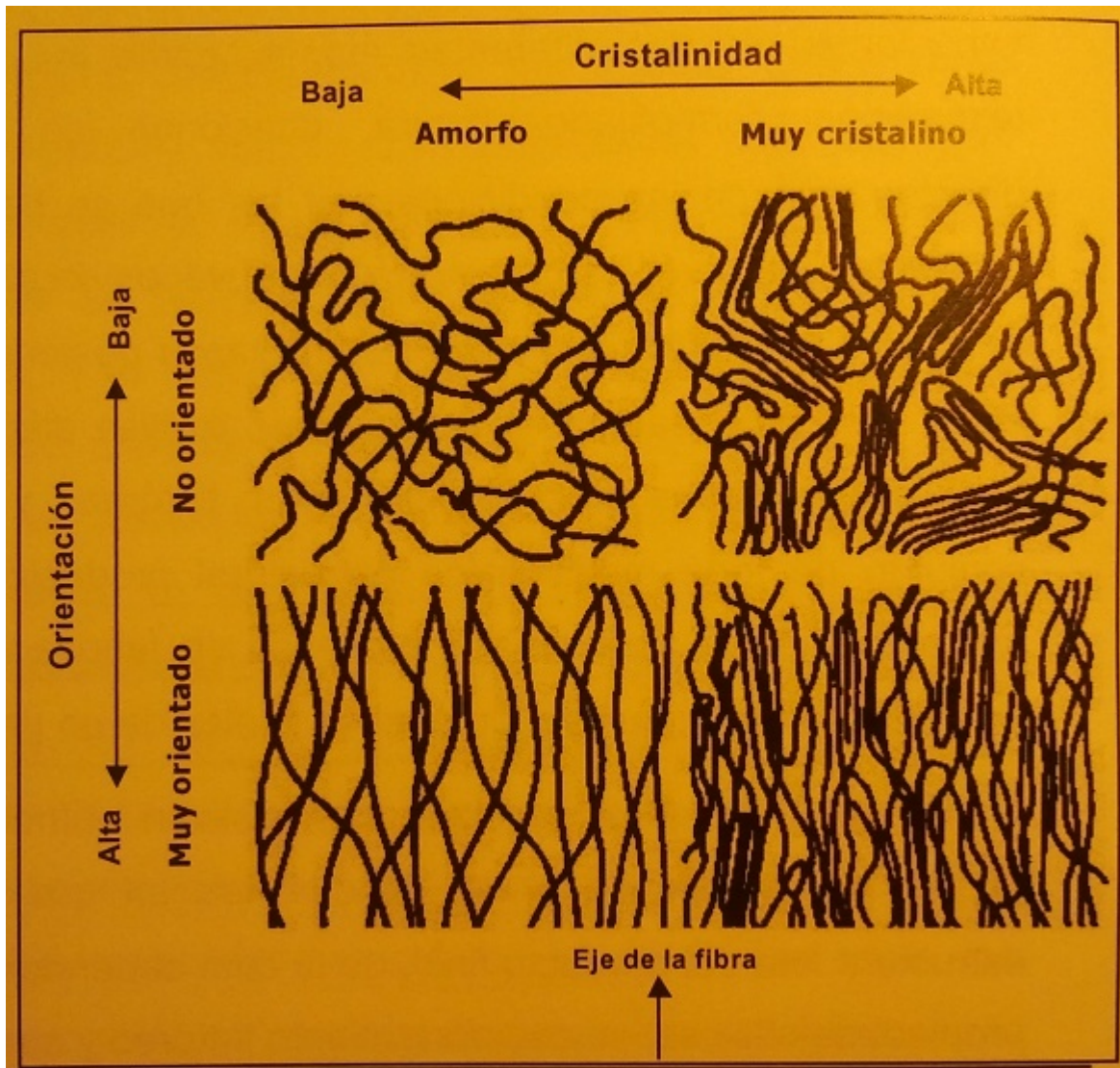
F2111-Estructura de la micela con flecos (izquierda) y de la fibrilla con flecos (derecha).

2.1.2. Cristalinidad y orientación

La mayor parte de los compuestos químicos de bajo peso molecular pueden prepararse en un estado de orden tridimensional prácticamente perfecto. Pero cuando los polímeros cristalizan, el producto final consiste en regiones de alto orden (cristalitos), regiones de bajo orden (regiones amorfas) y regiones de orden intermedio. Éste es el motivo por el cual los polímeros se conocen como materiales semicristalinos con micromorfología muy compleja, debido a la existencia en su interior de zonas cristalinas y amorfas. La cristalinidad es la fracción de material cristalino de un polímero: en estas regiones los átomos se disponen de forma repetida y regular en tres dimensiones. La cristalinidad ejerce una gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales, ya que los cristales son más rígidos que las zonas amorfas. Este parámetro se ha estudiado en el presente trabajo como cristalinidad relativa (25).

La orientación es un parámetro muy importante de la estructura global del polímero. Los polímeros semicristalinos pueden estar orientados, lo cual significa que sus cadenas tienden a disponerse según una dirección preferente. Los materiales sintéticos que carecen de orientación molecular poseen muy poca resistencia a la deformación de modo que permite estirarlos hasta varias veces su longitud original. En el presente estudio se han realizado ensayos en dos direcciones preferentes, para comprender si la orientación interna del polímero o el de la disposición de las partículas cerámicas de refuerzo tienen importancia a la hora de modificar las propiedades termomecánicas de las láminas de PET que se han obtenido.

Grado de orientación no es sinónimo de grado de orden (nivel de cristalinidad): aunque en casos extremos un valor muy alto o muy bajo del uno implica valores análogos en el otro, no se deben confundir (8). Una estructura perfectamente ordenada (muy cristalina) estará muy orientada, mientras que una estructura completamente desordenada (muy amorfa) presentará muy poca orientación. En la realidad la estructura se encuentra en un estado intermedio: se puede dar una estructura altamente ordenada con poca orientación (cristales en todas direcciones), y una estructura muy poco ordenada (muy amorfa) con elevado nivel de orientación (cadenas que siguen una orientación preferente). Esta situación se da de manera relevante cuando el polímero se procesa para formar fibras en que la orientación preferente según el eje de la fibra se mejora mediante estirados sucesivos. En el caso de la formación de láminas por extrusión, la inyección del polímero y la forma como el fundido se distribuye para formar la lámina, condiciona también la orientación final del polímero (28). La combinación entre niveles extremos de cristalinidad (orden) y orientación para las fibras se ilustra con el esquema siguiente:



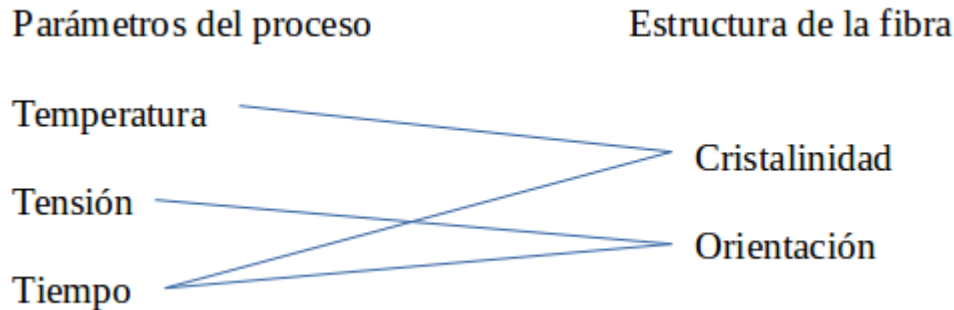
F2121-Esquema que relaciona el grado de orientación (cristalinidad) y el grado de orden.

Es muy importante la influencia que ejercen las variables temperatura, tiempo y tensión de las diferentes operaciones de procesado en la estructura del producto final. Estas variables, conocidas como las 3T, influyen en la estructura del PET del modo siguiente:

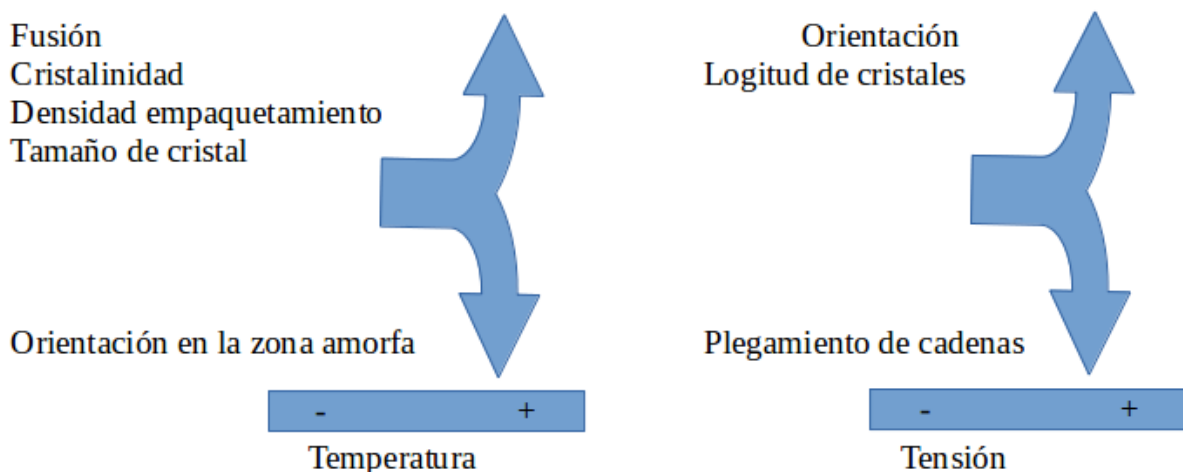
- Temperatura: una mayor temperatura significa un aumento de la cristalinidad, una agrupación de las moléculas en la red cristalina más densa, cristalitos de mayor tamaño y un mayor grado de desorientación en las zonas amorfas.
- Tensión: una mayor tensión implica una mayor orientación, un mayor crecimiento longitudinal de los cristales y menor plegado de las cadenas.
- Tiempo: una mayor duración en el proceso lleva a que los efectos mencionados aumenten. Influyendo principalmente en la cristalinidad.

Pero estos tres factores afectan a la cristalinidad y a la orientación de modo distinto. La siguiente

figura muestra en el caso de las fibras, que las variables que más afectan a la cristalinidad son la temperatura y el tiempo, y los que más pueden modificar la orientación son la tensión y el tiempo.



Además, en la siguiente figura se muestran esquemáticamente los cambios estructurales que se producen en el polímero en forma de fibra, como consecuencia de un aumento en la temperatura y la tensión.



F2122-Eschema de la influencia de las condiciones del proceso en las propiedades de las fibras.

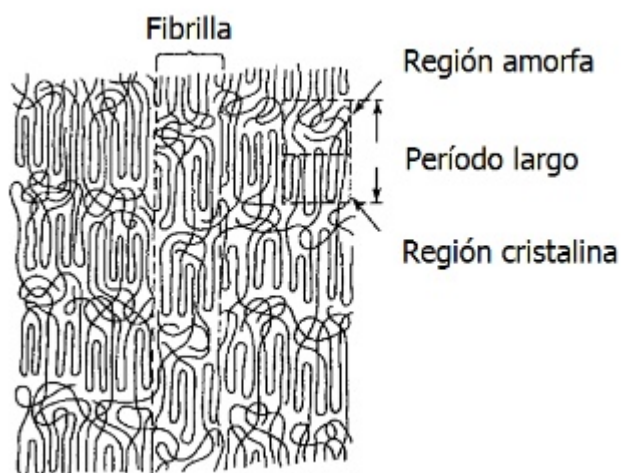
- Integración de la red cristalina en la estructura del material.

Durante el enfriamiento del polímero fundido de PET, tiene lugar una cristalización (10), aunque se mantiene una fracción importante de la estructura desordenada característica del estado líquido (zona amorfa), por lo cual la masa solidificada puede experimentar una transición vítrea.

Según el modelo trifásico, el poliéster semicristalino consta de al menos tres fases distintas (5):

1. Regiones amorfas;
2. Regiones cristalinas; y
3. Materia interfibrilar (unión entre ambas regiones).

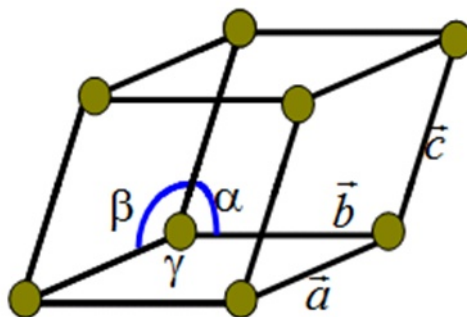
Este modelo trifásico se presenta a continuación:



F2123-Modelo trifásico.

Debido a que los enlaces que articulan la cadena polimérica son covalentes (fuertes), y los enlaces entre cadenas son secundarios (puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones heteropolaras), la orientación y cristalinidad tienen una gran influencia en las propiedades mecánicas de los polímeros (6).

La estructura triclínica de la celdilla unitaria del PET cristalino y sus dimensiones características se presenta en la siguiente figura:



F2124-Cristal triclínico de PET ($a=4,56\text{\AA}$, $b=5,94\text{\AA}$, $c=10,75\text{\AA}$; $\alpha=98,5^\circ$, $\beta=118^\circ$, $\gamma=112^\circ$).

2.2. Nanotecnología y materiales poliméricos

La nanotecnología es una parte de la tecnología que trata de los materiales y las estructuras con órdenes de magnitud que se mide en nanómetros (nm), y que se aplican principalmente en la física, la química y la biología. Al incorporar una pequeña cantidad de nanomateriales (0.5-5% en peso) a un polímero, se puede modificar de manera sensible muchas de las propiedades de los polímeros: dureza, rigidez, resistencia al calor, resistencia UV, aspecto superficial, características de absorción de agua, permeabilidad a los gases, manteniendo al mismo tiempo la transparencia y la posibilidad de reciclado.

La inclusión de nano y micromateriales inorgánicos en los polímeros es un campo de investigación de gran interés. En este sentido se ha concluido el proyecto de investigación MAT2010-20324-C02 coordinado por la directora del presente trabajo, sobre la obtención de composites de alta prestaciones mediante la inclusión vía masterbatch, de nanopartículas cerámicas en fibras de poliéster, en el marco del cual se han desarrollado los trabajos que se incluyen en esta memoria. La sinergia de las propiedades poliméricas como la elasticidad y resistencia química con cualidades inorgánicas como dureza, estabilidad, conductividad eléctrica y otras propiedades, ofrece un vasto potencial concerniente a nuevos materiales y aplicaciones. Gracias al tamaño reducido de las partículas, se pueden obtener propiedades poco usuales, mejora de las propiedades ópticas y mecánicas, incremento de la resistencia al calor, disminución de la permeabilidad a los gases, y mejora de la biodegradabilidad. Los sistemas de nanomateriales se puede preparar mediante varios procesos de síntesis, gracias a la posibilidad de combinar diferentes formas de introducir cada fase (11).

Tamaños de partícula:

- Las micropartículas son partículas con tamaños que oscilan entre 1 y 250 μm (idealmente con diámetros inferiores a 125 μm).
- Las nanopartículas tienen tamaño submicrónico ($< 1 \mu\text{m}$), y magnitudes que no acostumbran a superar los 100 nm.

El gráfico que se presenta a continuación indica el límite de separación entre tamaños nanométricos y micrométricos, incluyendo dimensiones correspondientes a átomos, materiales, y otros productos y seres vivos que se incluirían en estos diferentes órdenes de magnitud.

	0,01 nm	0,1 nm (1Å)	1 nm	10 nm	100 nm	1 micras	10 micras
Longitud onda			Rayos X	Ultravioleta		Luz visible	Infrarrojo
Poros		Microporo	Mesoporo			Macroporo	
Radio atómico	Hidrógeno	Plomo					
Metal							
Inorgánico			Coloides de oro, plata	Bacteria magnética		Ferrita	Polvo de hierro atomizado
				Óxido de sílice coloidal			Polvo Azul
			TiO ₂ (catalizador)		TiO ₂ (pigmento)		
			Nanocompuestos de partículas de óxidos FCM				
			CaCO ₃ coloidal		CaCO ₃ fino		
		Fulereo	Nanodiamante	Negro de humo			Grafito
			Nanotubos de carbono (diámetro)				
Orgánico				Nanopartículas de PMMA			
				Nanoesferas de (poli(ácido láctico-glicólico))			
				Liposoma			Maíz
Biológico/farmacéutico			ADN				Glóbulo rojo
			Virus			Mitocondrio	Célula biológica
Aerosol						Polvo ambiental	
						Humo de cigarro	

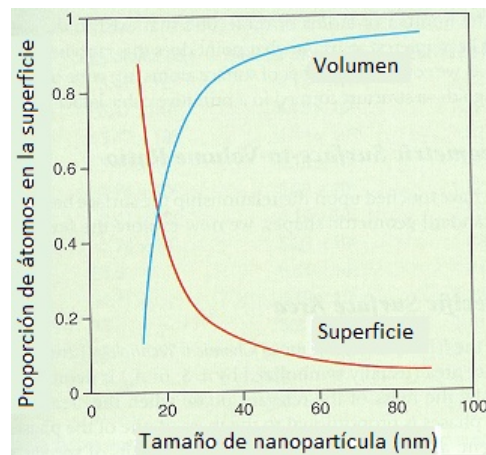
F221-Relación de tamaños de diferentes partículas, átomos o compuestos.

Según el proceso de preparación se pueden sintetizar nanopartículas o micropartículas ya que son morfológicamente equivalentes. El principal interés de las nanopartículas radica en su distinto comportamiento físico y químico cuando se compara con los materiales de tamaño micrométrico. Las propiedades de un material dependen de una longitud característica o crítica asociada a ella. Las macropropiedades se modifican cuando el tamaño de los materiales se reducen. Las propiedades mecánicas, ferromagnéticas o ferroeléctricas modifican su comportamiento. La estructura interna del material se basa en la agrupación de sus moléculas que se organizan en granos o poblaciones típicas de miles de millones de átomos, cuya dimensión granular oscila entre micrómetros y milímetros de diámetro. En el material nanoestructurado, los granos moleculares tienen un tamaño máximo de cien nanómetros de diámetro y tienen poblaciones granulares menores a decenas de miles de átomos. Es decir, los granos nanoestructurados son entre cien y mil veces más pequeños que los de un material convencional.

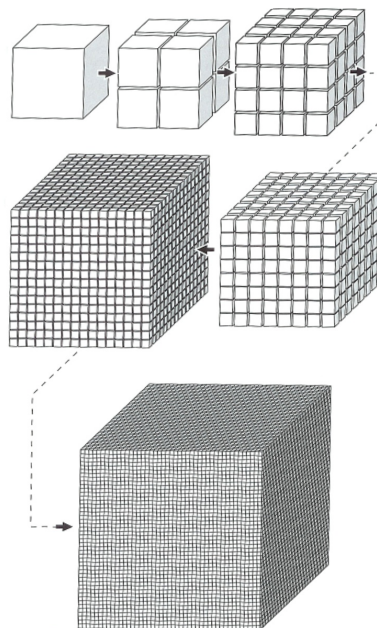
Una partícula de tamaño nanométrico posee un área específica superficial mayor para la colisión molecular y, por tanto, incrementa su velocidad de reacción. Esto significa un ahorro importante de

Caracterización de láminas de materiales compuestos de polietilentereftalato con partículas cerámicas.

materia dentro de cada material nanoestructurado y, como consecuencia, una disminución en peso que puede llegar a ser mil veces menor de lo normal.



F222-Relación de la proporción de átomos superficiales en función del volumen y superficie de un material



F223-Recreación del aumento del área superficial de cualquier objeto al disminuir su tamaño

Las formas de las partículas dependen del método de síntesis realizado, y las formas más comunes son: partículas esféricas, nanotubos o láminas paralelas. Los campos de aplicación de las nanopartículas son muy variados e innovadores, incluyendo los ámbitos de física, química, biología, ingeniería, ciencia de los materiales, biotecnología, medicina, industria, electrónica, etc.

2.2.1. Características principales de las nanopartículas

El tamaño, composición y estructura final de las nanopartículas determinarán las ventajas principales que presentan frente a las partículas de un tamaño microscópico.

Entre estas ventajas cabe destacar las siguientes:

- Poseen un tamaño ultrafino y una elevada área superficial, lo cual permite procesos de densificación y sinterización de estos materiales nanoestructurados a temperaturas substancialmente menores que las requeridas en materiales convencionales.
- Poseen una elevada fracción volumétrica de átomos en los bordes de grano, lo que permite que estos materiales nanoestructurados puedan deformarse fácilmente a bajas temperaturas mediante el deslizamiento de dichos bordes de grano. Este fenómeno se denomina “Coble creep”. Concretamente en las cerámicas este fenómeno permite que estas llamadas cerámicas nanoestructuradas tengan una mayor dureza y elasticidad que las cerámicas convencionales de grano grueso que son quebradizas o frágiles.
- Poseen mayor dureza y resistencia mecánica.
- Permiten la estabilización de fases cristalinas de alta temperatura a una menor temperatura.
- Permiten obtener fases metaestables no obtenidas con partículas a escala nanométrica usando métodos convencionales.

2.3. Aditivos

En la industria de los plásticos se utilizan desde siempre aditivos para la obtención de productos verdaderamente útiles. En general, se consideran aditivos aquellos materiales que van dispersos físicamente en una matriz polimérica, sin afectar a su estructura molecular. Por tanto, quedan excluidas sustancias tales como catalizadores, reticulantes, etc. La incorporación de aditivos a plásticos puede alterar considerablemente las propiedades del material. Por ejemplo, en el caso del caucho según los aditivos que se empleen se pueden obtener neumáticos, suelas de zapatillas, colchones, bandas elásticas, gomas de borrar, etc. En el caso del PVC se pueden obtener tubos rígidos, botellas, recubrimientos de cables, bandas transportadoras, ropa, balones, muñecas, etc., todos ellos materiales con propiedades y aspecto muy diverso.

Los aditivos se clasifican según su función y no en relación con su constitución química. Algunos de los más destacados son los plastificantes, dispersantes, estabilizantes, lubricantes,

modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes espumantes, cargas y pigmentos y colorantes.

Todos los aditivos deben cumplir una serie de requisitos técnicos. En general se espera que sean altamente eficaces, de modo que se consigan los objetivos propuestos a una concentración que sea aceptable económicamente. Ciertas mejoras en una determinada propiedad pueden dar lugar al empeoramiento de otras; por tanto, lo que determina la elección final de uno o varios aditivos es el comportamiento considerado en su conjunto. En algunos casos, cuando las moléculas de aditivo deben interactuar con las de polímero es preciso que exista una compatibilidad alta, es decir, una alta miscibilidad a nivel molecular. Sin embargo en otros casos es deseable que el aditivo y el polímero formen dos fases bien diferenciadas.

Un aditivo, además, no debe ser volátil en las condiciones del proceso de transformación. Esto significa que debe tener una tensión de vapor baja a altas temperaturas y no debe tender a agregarse, lo que daría lugar a un depósito del aditivo en forma de capa fina superficial. Un aditivo no debe exudar durante su vida en servicio, ya que daría lugar a problemas de estética y a la pérdida de eficacia por eliminación del mismo.

Los aditivos inorgánicos insolubles, tales como pigmentos, cargas, etc., no dan lugar, en general, a fenómenos de exudación, mientras que los plastificantes de bajo peso molecular, por ejemplo, tendrán más tendencia a migrar y exudar a la superficie durante el proceso de transformación y posteriormente por envejecimiento. Además, pueden ser vehículo para la migración de otros aditivos solubles. Por último, un aditivo no debe ser tóxico ni perjudicial para la salud del personal que lo manipule ni tampoco para los usuarios, especialmente cuando el material se utiliza para entrar en contacto con productos alimentarios, farmacéuticos o que se emplean en juguetería.

2.3.1. Mecanismos de mezclado

El tipo de equipamiento requerido para producir las mezclas de polímeros y aditivos depende sobre todo de su estado físico: Los polímeros se sirven en formas muy diferentes, que van desde gránulos (granzas), polvos, planchas (en el caso del caucho natural), resinas líquidas de peso molecular bajo (en el caso de los termoestables), etc. Además el tipo de mezclador depende del grado de dispersión que se desee alcanzar entre el polímero y los aditivos. Según esto se distingue dos tipos de mezclado que pueden aparecer con los siguientes nombres:

- Mezclado extensivo, distributivo, o simplemente mezclado (blending).

El mezclado extensivo consiste en mezclar los componentes de una formulación mediante la agitación de los mismos. De este modo se obtiene una mezcla que en principio podría ser separada (aunque obviamente en la práctica resultaría difícil). El equipo requerido es un sencillo mezclador en el que todos los ingredientes se añaden a la vez y está provisto de espas o palas

que giran a una velocidad moderada y no es necesario aplicar calor durante el proceso (incluso en algunos casos se requiere de refrigeración). El mezclado extensivo se emplea preferentemente frente al intensivo en aquellos casos en los que el método de transformación implique una cizalla elevada y en concreto en el caso de las formulaciones de materiales termoestables y para mezclar pigmentos y cargas en materiales termoplásticos.

- Mezclado intensivo o dispersivo (compounding).

El mezclado intensivo implica una dispersión de los diferentes componentes mucho más íntima. Este tipo de mezclado por lo general implica un cambio en estado físico de los componentes; el polímero debe estar en estado fundido durante el mezclado, por lo que se deben aplicar altas temperaturas para conseguir la fusión del polímero y en algunos casos de otros componentes de la mezcla y por lo general se requieren cizallas muy elevadas. Por lo general la mezcla debe ser granulada o troceada antes de introducirla en el proceso de transformación. Los mezcladores de este tipo son lógicamente mucho más complejos que los de tipo extensivo. El mezclado intensivo se prefiere al extensivo cuando se requiera una distribución completamente uniforme de los diferentes aditivos de la formulación, así como en el caso de que en el proceso empleado las cizallas aplicadas no sean excesivamente grandes.

2.3.2. Dispersante

Un dispersante es un aditivo que se utiliza para lograr que un soluto tenga distribución y dispersión en un disolvente. En las aplicaciones en polímeros termoplásticos, los dispersantes logran que los refuerzos, rellenos, cargas y pigmentos sean añadidos de forma regular y homogénea: esto es complicado debido a lo corto que es el proceso de fundición del termoplástico, que puede ser llevado a cabo por moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado (26).

2.4. Materiales compuestos

Aunque no existe una definición ampliamente aceptada de qué es un material compuesto, se puede definir como un sistema de materiales constituido por una mezcla o combinación de dos o más micro o macro-constituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí. Realmente, la dificultad de definir un material compuesto radica en las limitaciones de tamaño que imponemos a los constituyentes del material, sin embargo, en ingeniería un material compuesto hace referencia habitualmente a un material formado por constituyentes de tamaño de rango micro a macro, favoreciendo incluso el macro tamaño. La

escala de longitudes donde se trata la microestructura (entre 10^{-7} y 10^{-4} m \approx 0.1 μ m y 100 μ m), macroestructura ($> 10^{-3}$ m \approx >1 mm) y la nanoestructura (o estructura atómica) [$< 10^{-8}$ m \approx < 10 nm \approx < 100 Å].

La importancia de un material compuesto para la ingeniería radica en que dos o más materiales distintos se combinen para formar un material compuesto cuyas propiedades sean superiores, o en algún modo más importantes que las de sus componentes por separado.

La mayoría de las aplicaciones modernas requieren materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir directamente en la naturaleza. Frecuentemente, los materiales más resistentes son relativamente densos; además, un incremento de la resistencia y de la rigidez se traduce generalmente en una disminución de la resistencia al impacto. Así pues, se pretende que un material compuesto sea un material multifase que conserve una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible. Las fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una interfase.

La mayoría de los materiales compuestos se han creado para mejorar la combinación de propiedades mecánicas tales como rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas.

2.4.1. Estructura de materiales compuestos

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases: una, llamada matriz, es continua y rodea a la otra fase, denominada fase dispersa o refuerzo. Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de los refuerzos. “Geometría de los refuerzos” significa, en este contexto, la forma, el tamaño, la distribución y la orientación de las partículas (3).

La matriz es la encargada de recibir las solicitaciones exteriores, transmitir los esfuerzos al refuerzo y definir y mantener la geometría de la pieza. Por su parte, los refuerzos confieren al material las características buscadas y fundamentalmente absorber los esfuerzos que transmite la matriz. La interfase es una región bien definida que separa a los distintos constituyentes en un material compuesto.

Independientemente del material utilizado como matriz, existen distintos tipos de materiales compuestos según la disposición y geometría del refuerzo (27).

2.4.2. Materiales compuestos reforzados con partículas

Los materiales compuestos reforzados con partículas se caracterizan por tener unos refuerzos

que presentan aproximadamente la misma dimensión en todas las direcciones (equiaxiales). Se subdividen en reforzados con partículas grandes y consolidados por dispersión. Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término "grande" se utiliza para indicar que las interacciones matriz- partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la intercara matriz- partícula, y es tanto más efectivo cuantas más pequeñas sean las partículas y cuanto mejor distribuidas estén en la matriz.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros tienen de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular.

Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza. Presentan como ventaja el mantenimiento del incremento de resistencia a elevadas temperaturas durante prolongados periodos de tiempo.

La incorporación de cargas en materiales poliméricos produce modificaciones en todas sus propiedades: mecánicas, térmicas, eléctricas, etc. que dependen del tipo y forma de las partículas, algunas veces son beneficiosas, aumentando el número de aplicaciones con respecto a las del material matriz mientras que otras veces deterioran sus propiedades.

Generalmente aparecen tensiones internas generadas durante el proceso de fabricación como consecuencia de la diferencia que existe entre los coeficientes de expansión térmica de cada una de las fases. Estas tensiones internas modifican el comportamiento mecánico del compuesto y su valor depende además del proceso de curado, del tipo, cantidad y dispersión de la carga en la matriz. En ocasiones el proceso de fabricación de probetas de este tipo de materiales provoca una disminución de la densidad, debido a la oclusión de aire en el interior de la matriz, lo cual repercute negativamente en las propiedades mecánicas del material compuesto resultante.

Tradicionalmente se han venido utilizando los óxidos metálicos de origen natural como cargas de los materiales poliméricos para reducir sus costes y modificar sus características. En los últimos años el estudio detallado de la química de los polímeros está permitiendo su utilización como materiales de altas prestaciones utilizando las denominadas cargas funcionales:

- La utilización de óxidos metálicos como reactivos que mejoran la cinética de la polimerización, aumentando el entrecruzamiento de las cadenas y por tanto sus características mecánicas. Es el caso de la utilización de óxido de magnesio como agente

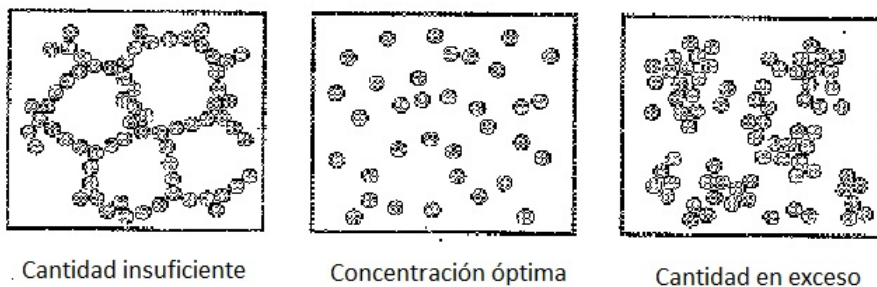
- La utilización de diferentes tipos de sílice pirogénica y las cantidades añadidas, modifican las características de los acrílicos, habiéndose modelizado matemáticamente la influencia de las cargas de sílice en la viscosidad de sus resinas.

Existen diferentes formas de introducir las partículas en el polímero. Por un lado se pueden incorporar usando métodos químicos, introduciendo las partículas en la formulación orgánica del material, y por otro lado métodos mecánicos en los que se aplican altas velocidades de cizalla para poder dispersar el polvo en el polímero sin que se produzcan aglomeraciones, sobre todo cuando se introducen nanopartículas. Cuando se tienen matrices termoplásticos el principal método para obtener composites es utilizar métodos de extrusión. Si la resina es termoestable de baja viscosidad hay que utilizar otras tecnologías de mezcla.

Estas técnicas dispersantes de alta energía utilizan un disco rotatorio de metal que gira a gran velocidad dando a la mezcla energía de cizalla suficientemente alta. Otra forma de dispersar las partículas es la aplicación de vibración por ultrasonidos, que ayuda a mejorar el estado de dispersión de las partículas. Con los métodos químicos se puede generar, en polímeros termoestables las nanopartículas “in situ”, no produciéndose aglomerados.

La distancia entre las partículas en la mezcla a elevadas concentraciones de nanopartículas sólidas es pequeña y se agregan fácilmente. La adsorción física de un dispersante polimérico o la modificación superficial utilizando la adsorción química són efectivas para dispersar las partículas a elevadas concentraciones. Los dispersantes poliméricos adsorbidos aumentan la distancia interparticular por repulsión estérica y la disociación de las moléculas modificadoras aumenta la fuerza de repulsión electrostática. Por este motivo, debe seleccionarse dispersantes o modificadores con estructura de adsorción estérica que mantengan la distancia interparticular y disociados para aumentar la repulsión electrostática.

Una cantidad de dispersante menor que la concentración óptima en la cual el dispersante cubre perfectamente la superficie de las partículas, causa la colisión de las partículas y se crean puentes de unión con el polímero. Con un exceso de cantidad, estos puentes de unión que se crean causan la agregación de las partículas. Cuanto más dispersante se añade, las moléculas de dispersantes no adsorbidas aumentan en el solvente, y aparece el efecto de agotamiento que promueve la colisión de las partículas.



F2421-Relación entre la cantidad de dispersante y el estado de agregación de las partículas

A esta base polimérica se le añaden partículas cerámicas que puedan añadir o mejorar alguna de las siguientes propiedades: bactericidas y fungicidas, ópticas (absorbente de UV, fluorescencia), estabilidad térmica, aumento o disminución de la conductividad eléctrica, y/o mejora considerable de las propiedades mecánicas.

Las aplicaciones de este tipo de fibra con nanopartículas es muy diversa: ingeniería civil, indumentaria de protección personal, automoción y transporte, agricultura, jardinería y pesca, embalaje, edificación, medicina e higiene, prendas de deporte de élite y tiempo libre, calzado e indumentaria, interiorismo y decoración, filtración y protección del medio ambiente, etc.

2.5. Partículas cerámicas

Debido a que la aplicación más destacada de estas matrices es para textiles técnicos, las partículas usadas en este trabajo serán principalmente las hechas con dióxido de titanio, debido a que su incorporación en materiales textiles ha sido estudiada básicamente como mateante. También se estudiará el efecto del carburo de silicio en la matriz polimérica.

En cuanto a las nanopartículas cerámicas que se estudian, la elección se ha realizado en función de las propiedades que se desean obtener. Los textiles técnicos son los campos de aplicación de mayor exigencia en los que se pueden utilizar composites con fibras textiles como matriz. Se entienden como textiles técnicos los utilizados en geotextiles (ingeniería civil), indumentaria de protección personal, automoción y transporte, agricultura, jardinería y pesca, embalaje, edificación, medicina e higiene, prendas de deporte de élite y tiempo libre, calzado e indumentaria, interiorismo y decoración, filtración y protección del medio ambiente. Algunas propiedades importantes que deben cumplir estos sustratos pueden ser, dependiendo de su aplicación: bactericidas y fungicidas, absorbentes de radiación UV, fluorescencia, elevada o baja conductividad térmica, elevada o baja conductividad eléctrica (ausencia o presencia), o resistencia a la tracción y la flexión. En el caso de este trabajo las propiedades que se estudian son las que afectan a las propiedades térmicas y mecánicas de las matrices de poliéster. Estas propiedades de los composites polímero-nanopartícula dependen de las propiedades de los materiales

utilizados para elaborar los composites, en el caso presente, del PET y de las partículas cerámicas de refuerzo. Por consiguiente, se aplican nanocerámicas que puedan conferir o mejorar una o más de las propiedades anteriormente indicadas. Las nanopartículas usadas como refuerzo que se estudian son el dióxido de titanio en dos formas cristalográficas (rutilo y anatasa), y el carburo de silicio.

Para realizar los ensayos termomecánicos necesarios para obtener resultados válidos, las mezclas polímero-partículas se fabrican en forma de planchas, que luego pueden ser cortadas para obtener las probetas. El proceso se basa en la mezcla de la granza del polímero y de las nanopartículas mediante las fuerzas de cizalladura que se generan por la rotación de un husillo en una extrusora. Con el objetivo de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los composites, éstos deben cumplir dos características estructurales: una correcta dispersión de las nanopartículas y una correcta orientación de las partículas en el composite. Para aumentar la dispersión de las nanopartículas cerámicas en la matriz polimérica y evitar su aglomeración indeseada, se utilizan agentes dispersantes en la mezcla o se aplican modificadores de la superficie de las partículas para ser más compatibles con el polímero. En este trabajo se estudia la influencia del uso de un dispersante para conseguir una correcta distribución en la matriz de PET. El masterbatch, o mezcla del polímero con partículas necesaria para realizar las planchas finales, se obtiene mediante la mezcla en una extrusora, de las partículas, el dispersante y el polímero, obteniendo una mezcla muy homogénea de partículas/polímero.

2.5.1. Dióxido de titanio TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2) es un pigmento blanco bien estudiado y ampliamente usado como mateante en fibras sintéticas. Las nanopartículas de TiO_2 se pueden aplicar de muy diversas maneras para conseguir productos con funcionalidades de gran valor añadido. Posee unas propiedades inherentes de absorción UV y cuenta también con un efecto fotocatalítico que se utiliza en superficies y mezclas (2).

Debido a que es posible controlar la distribución de tamaños de partícula, también se debe poder controlar la transmisión de la luz en la formulación del producto (1).

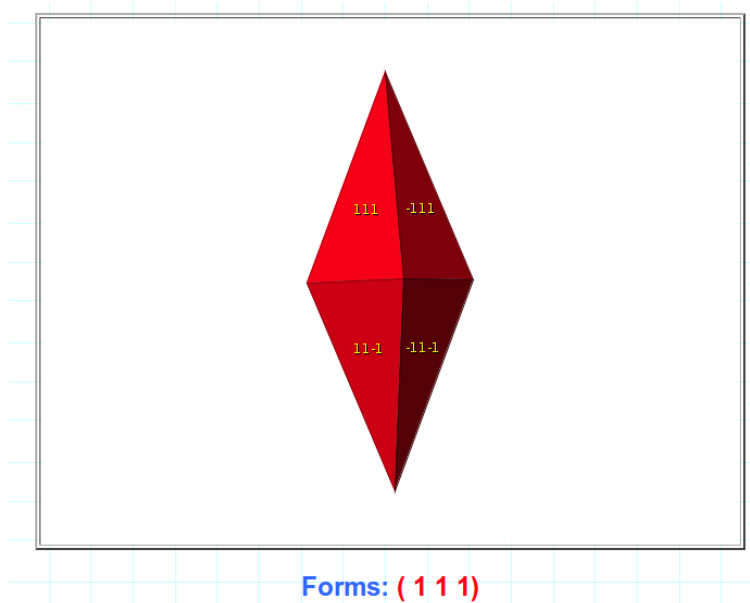
Es por ello que los composites que contienen dióxido de titanio son prometedores para su uso en aplicaciones fotovoltaicas u ópticas. Por otra parte, dopando el TiO_2 con plata se pueden obtener sustratos con excelentes propiedades bactericidas (de hecho, son propiedades bacteriostáticas: impiden el crecimiento de las bacterias) y fungicidas.

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse como tres formas cristalinas diferentes que son anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y rutilo (estructura tetragonal)

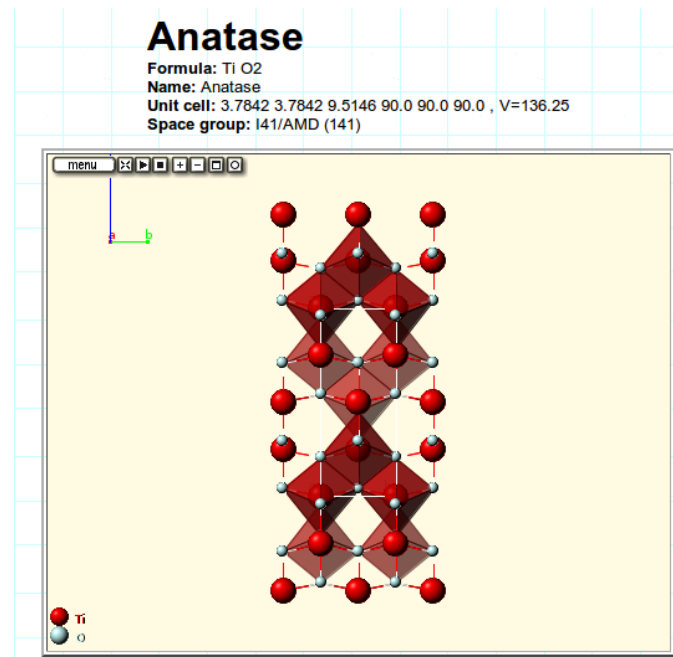
(ordenadas por estabilidad termodinámica). El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos. El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

En este trabajo se han estudiado dos formas cristalográficas distintas del dióxido de titanio: la anatasa y el rutilo.

- Anatasa

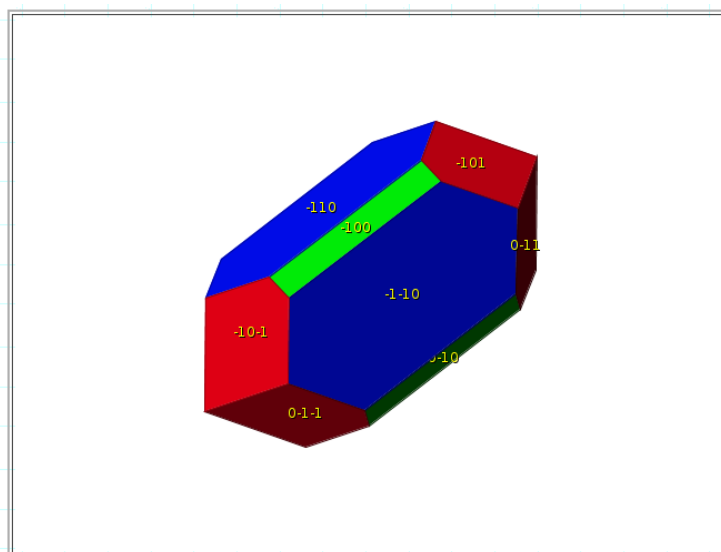


F2511-Cristal de anatasa.



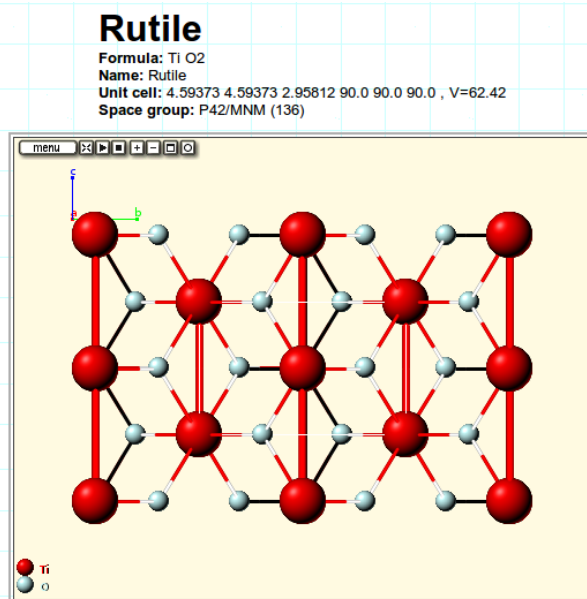
F2512-Estructura cristalina de la anatasa.

- Rutilo



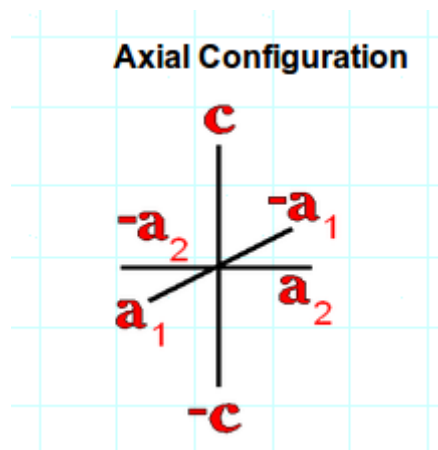
Forms: (101) (100) (110)

F2513-Cristal de rutilo.

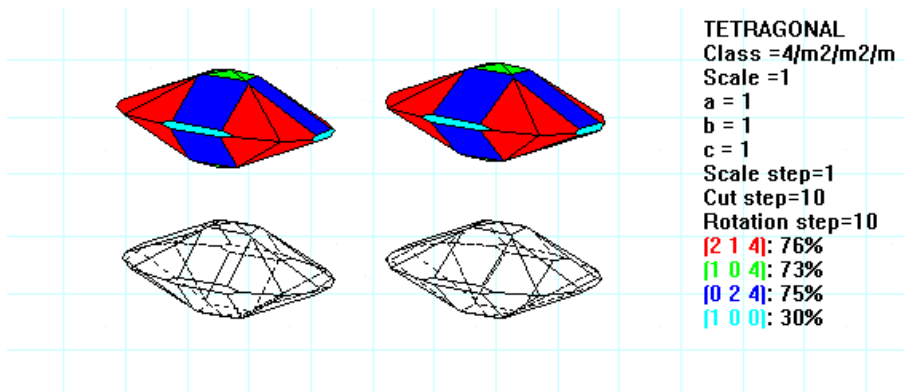


F2514-Estructura cristalina del rutilo.

Las dos formas cristalográficas del TiO_2 (rutilo y anatasa) están formados por un sistema cristalino tetragonal – ditetragonal dipiramidal (14).



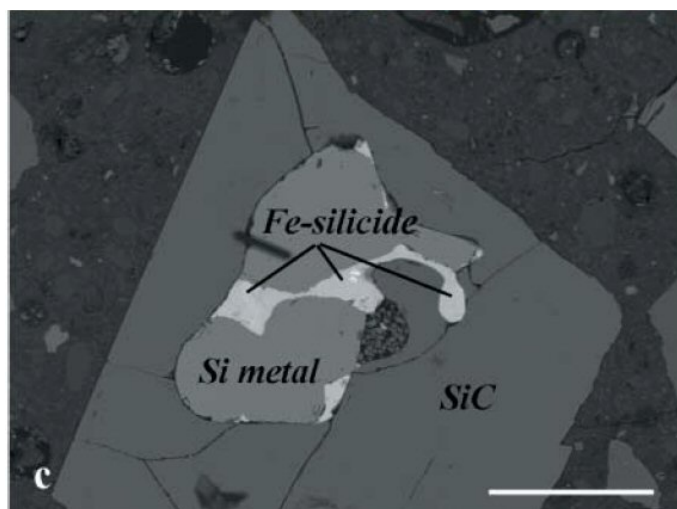
F2515-Configuración axial del sistema tetragonal.



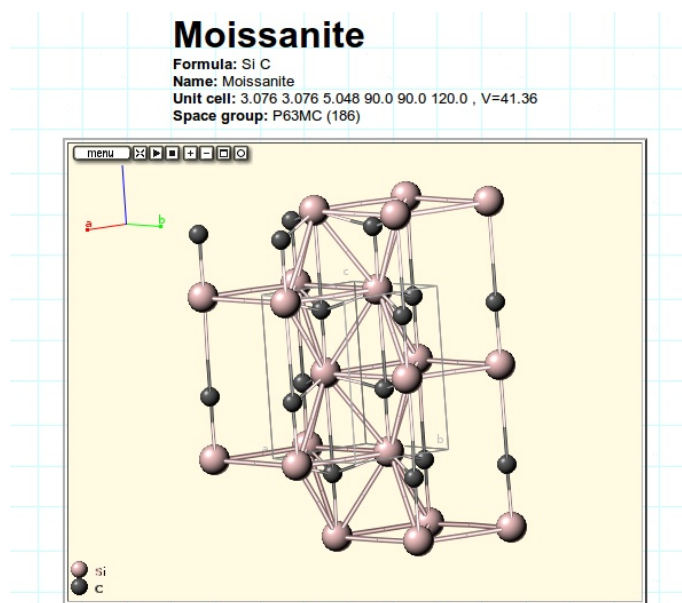
F2516-Esquema y propiedades de los sistemas tetragonales.

2.5.2. Carburo de silicio SiC

El carburo de silicio, también conocido como moissanita, es la cerámica de carburo más importante. Aunque se fabrica en diversas variedades, todas poseen propiedades análogas: elevada resistencia mecánica, resistencia a la corrosión incluso a muy elevadas temperaturas, muy buena resistencia térmica, baja expansión térmica, elevada conductividad térmica, elevada resistencia, muy alta dureza y semiconductividad. En forma de nanopartícula incluida en polímeros se ha estudiado, por ejemplo, en matrices de poliuretano y epoxi. Se observa que su inclusión comporta un aumento de la estabilidad térmica y de las propiedades mecánicas de los polímeros.

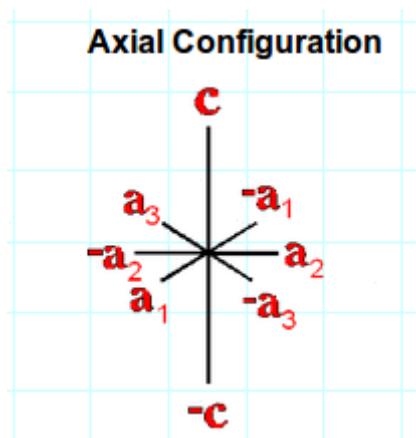


F2521-Imagen al microscopio de la moissanita o SiC.

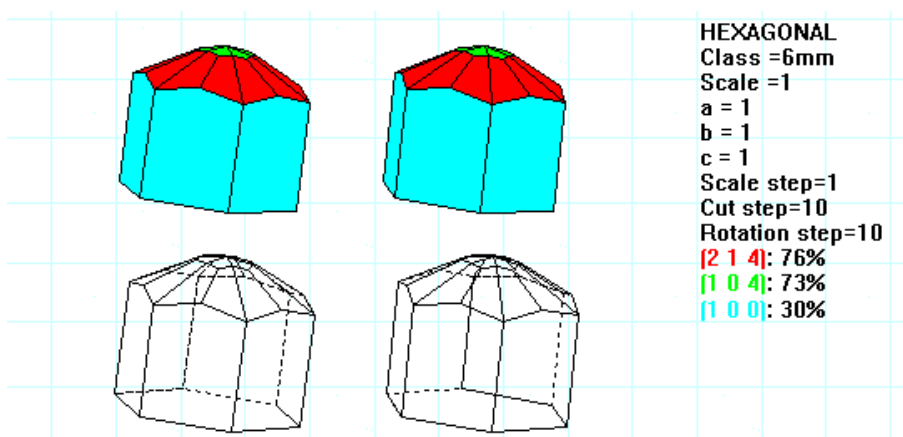


F2522-Estructura cristalina del carburo de silicio.

El carburo de silicio está formado por un sistema cristalino hexagonal – dihexagonal dipiramidal (15).



F2523-Configuración axial del sistema hexagonal.



F2524-Esquema y propiedades de los sistemas hexagonales.

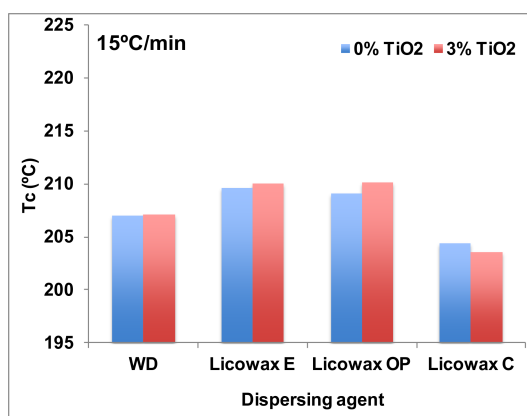
2.5.3. Elección del dispersante para las partículas cerámicas

En trabajos previos (12) se han estudiado diferentes dispersantes para determinar cuál es el más adecuado para la mezcla fabricada con PET/partículas, con el objetivo de conseguir la correcta distribución de éstas en la matriz polimérica. Debido a que las propiedades finales de los composites tienen una gran relación con la morfología y la distribución de las partículas en la matriz polimérica, y también con el comportamiento de la cristalización de la matriz del polímero después de su incorporación, se debe escoger de manera adecuada qué dispersante usar para esta finalidad. Las partículas pueden actuar en la matriz polimérica como agentes nucleantes o anti-nucleantes, afectando de esta manera al comportamiento a la cristalización y a sus

propiedades termomecánicas.

En los trabajos previos ya citados, se prepararon y caracterizaron nanocompuestos de PET/TiO₂, PET/CaF₂ y PET/SiC a partir del estudio (mediante los métodos de Jeziorny y Ozawa)(13) de las cinéticas de cristalización no-isotérmica obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se estudiaron tres agentes dispersantes diferentes: 1) un éster de ácido montánico con etilen glicol (LICOWAX E powder, Clariant); 2) un éster de ácido montánico parcialmente saponificado con butilnglicol y el resto saponificado con hidróxido cálcico (LICOWAX OP powder, Clariant); y 3) una ceramida basada en N, N'-Bisestearoyletilenediamina (LICOWAX C Powder, Clariant).

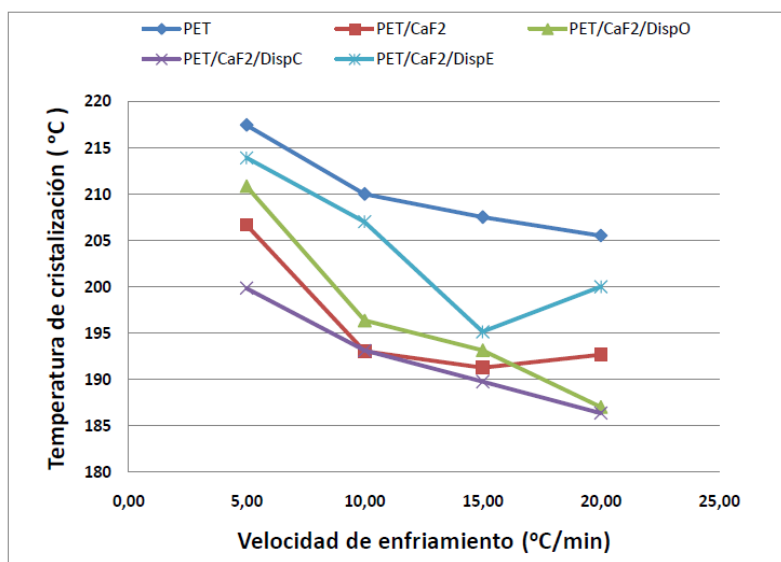
De los resultados obtenidos se observó que el dióxido de titanio (TiO₂) es un agente nucleante, pero su efecto depende del agente dispersante que se haya utilizado en la formación del composite: con LICOWAX C se obtiene un efecto antinucleante durante el proceso de cristalización del poliéster, mientras que el efecto es nucleante con los dispersante LICOWAX E y LICOWAX OP. La gráfica siguiente muestra las temperaturas de cristalización a una velocidad de enfriamiento de 15°C/min, donde se puede observar los resultados para una matriz de PET sin partículas, y otras tres matrices con los tres dispersante distintos, todas ellas analizadas con dos concentraciones distintas de dióxido de titanio: una de ellas sin la presencia de estas partículas, y la otra con un 3% de éstas.



T2531-Gráfico de barras mostrando el efecto de los distintos dispersantes sobre las matrices poliméricas en sus cinéticas de cristalización.

De entre las partículas que se analizaron, ya se ha comentado que el TiO₂ tiene un efecto nucleante sobre la matriz. La fluorita o CaF₂, en cambio, es un agente anti-nucleante en la formación del composite: la adición de LICOWAX E hace que su temperatura de cristalización sea similar a la del poliéster. Sin embargo, la inclusión de estas partículas no ha sido estudiada en el

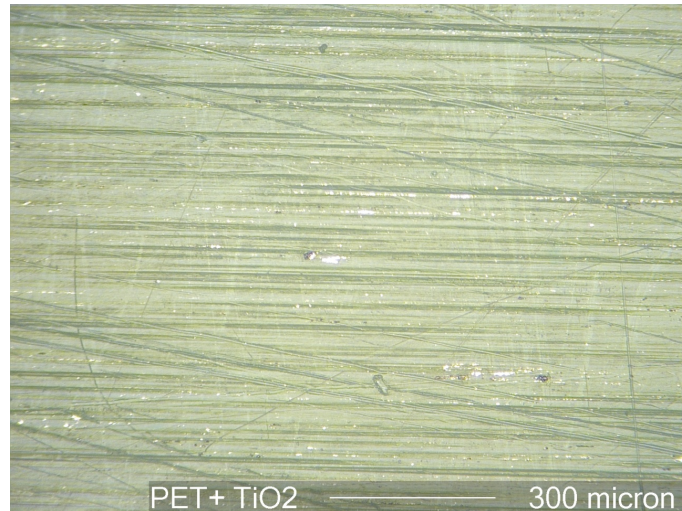
presente trabajo. En cuanto al carburo de silicio, aunque no aparece en la siguiente gráfica de temperaturas de cristalización, también daba como resultado que el LICOWAX E era el mejor dispersante para estas partículas de SiC. En el presente proyecto se estudiará el efecto de las partículas de SiC mezcladas con este dispersante.



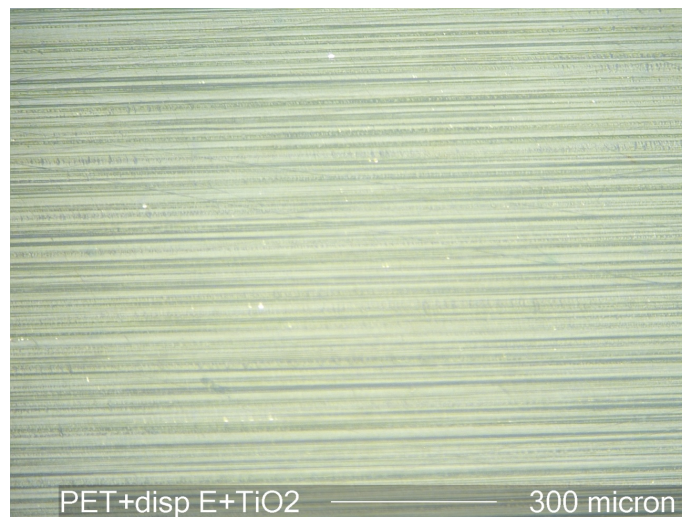
F2532-Gráfico que muestra los valores de temperaturas de cristalización, según distintas mezclas de PET, nanopartículas de fluoruro de calcio, y dispersantes.

2.5.4. Homogeneidad de la dispersión de partículas

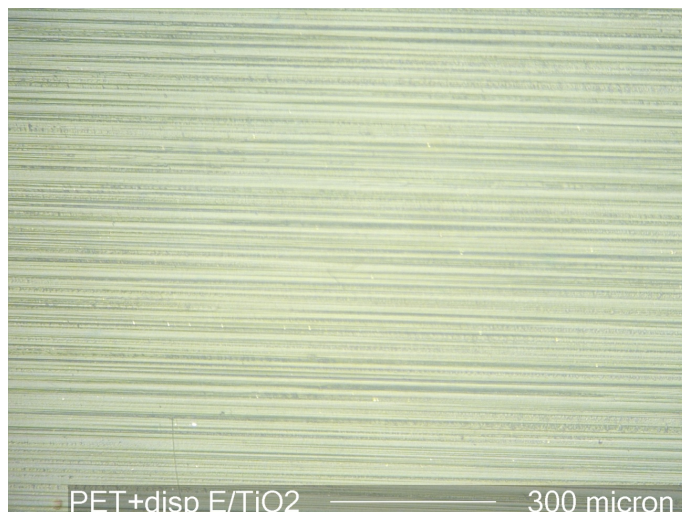
La microscopía de birrefringencia de las planchas obtenidas con este dispersante presenta una ausencia de aglomeración de las partículas utilizadas, tal y como se muestra en las imágenes siguientes. El mejor resultado se obtiene cuando se mezcla el dispersante con las partículas (PET + disp Licowax E/TiO₂) antes de mezclarse con el poliéster, que cuando todo el conjunto de componentes se mezclan juntos durante la extrusión (PET + disp Licowax E + TiO₂). Todos éstos motivos han conducido a realizar el estudio utilizando únicamente el dispersante LICOWAX E.



F2541-Imagen de microscopía de birrefringencia mostrando la mezcla de poliéster con partículas de TiO₂, sin usar dispersante: se observa una incorrecta distribución de partículas.



F2542-Imagen de microscopía de birrefringencia mostrando el poliéster con partículas de TiO₂ y dispersante LICOWAX E, mezcladas todos juntos durante el proceso de extrusión: se observa una mejor distribución de las partículas que en el caso anterior.



F2543-Imagen de microscopía de birrefringencia mostrando la mezcla de poliéster con partículas de TiO₂ y dispersante LICOWAX E, mezclando partículas y dispersante por separado, y añadiéndolos posteriormente a la matriz polimérica en la extrusión: se observa una mejor distribución de partículas que en los dos casos anteriores.

Finalmente, al estudiar en los ensayos previos las isoterms de cristalización no isotérmica para una concentración de dispersante y una concentración del 1, 3, 5 y 10% de partículas, se observaba que para una concentración del 3% de partículas se llegaba a un máximo de dispersión, lo cual indica que a concentraciones más elevadas las nanopartículas se aglomeran, produciendo un efecto negativo para su valor como refuerzo: en otras palabras, que se ha considerado que el límite máximo para reforzar las planchas es un 3% de concentración de partículas cerámicas en la matriz polimérica, ya que concentraciones más elevadas provocan una aglomeración de partículas contraproducente para conseguir el refuerzo del PET.

3. Materiales

3.1. Matriz

Nombre: PET Arteni Flow

Las características del poliéster utilizado en este trabajo se presentan en la siguiente tabla proporcionada por el suministrador:

Property	Test Method	Unit	Value
Intrinsic Viscosity	ISO 1628	dl/g	0.84 ± 0.02
Colour b*	ASTM 6290		≤ 1
Colour L*	ASTM 6290		≥ 85
Acetaldehyde	ASTM F2013	ppm	≤ 1
Bulk Density		g.cm ⁻³	0.84
Specific Density Amorphous		g.cm ⁻³	≥ 1.33
Specific Density Crystalline		g.cm ⁻³	≥ 1.39
Crystallinity		%	≥ 48
Particle Mass		mg (20 chips)	320 ± 10
Moisture		%	≤ 0.2
Melting Point		peak °C	240 - 250
Typical Moulding Temperatures		°C	270 - 290
Food Approval			•
MSDS			•
Packaging Waste			•

3.2. Partículas cerámicas de refuerzo

3.2.1. TiO₂ Nanorutilo (Serie 1)

Referencia: TiO₂ - Bolsa MT - 100 HD ZQ - Lot n° 3120405.

Nombre: Micro Dióxido de Titanio Tayca MT-100HD

Campos de aplicación: Los micro dióxidos de titanio de la serie HD son partículas de tamaño muy pequeño desarrolladas para finalidades automovilísticas. Tiene buenas propiedades de caleo (formación de una capa de polvo sobre las superficies), transparencia y dispersabilidad. En aplicaciones para pinturas metálicas, se garantiza un efecto excelente efecto metálico para

películas de pintura.

Características generales:

- Estructura cristalina: Rutilo.
- Tamaño de partícula (nm): 15.
- TiO_2 (%): 80.
- Principales modificadores: Al_2O_3 , ZrO_2 .
- Absorción de aceite (g/100g): 45.
- Área superficial específica (m^2/g): 75.
- Transparencia: 22000.
- Resistencia a condiciones atmosféricas: Excelente.

3.2.2. TiO_2 Microrutilo (Serie 2)

Referencia: TiO_2 - KRONOS 2360 ZQ - MICRO RUTILO.

Nombre: Dióxido de Titanio Kronos 2360

Campos de aplicación: Estas partículas, hechas con un pigmento de cloruro de rutilo, y post tratadas con aluminio y sicilio, se pueden usar como recubrimiento de pigmentos con gran requerimiento de durabilidad ante diversas condiciones atmosféricas, tales como recubrimientos de bobinas, y acabados para los sectores de la automoción y la aviación.

Propiedades típicas:

Estos valores se dan únicamente con valor informativo; no se entrará a explicar en detalle cada uno de estos valores y la metodología necesaria para determinarlos, ya que la mayor parte no son de interés de cara a este trabajo.

Propiedad	Valor Típico	Método
Aspecto	Polvo blanco	Visual
Contenido de TiO_2 , %	≥ 92.0	ISO 591
Densidad, g / cm^3	3.9	ISO 787/10
Contenido de humedad(105 °C), %	$\leq 0,70$	ISO 787/2
Distribución del tamaño de partícula (d_{50}), μm	0,19	Sedimentación
Absorción de aceite, g /100g	18 – 22	ISO 787/5
Área superficial, m^2 / g	13-17	DIN 66 131
Al_2O_3 , %	3,00-3,80	XRF DIN 51418

SiO ₂ , %	2,40-3,00	XRF DIN 51418
C, %	0,18-0,22	IR - Fotométrica

Especificaciones típicas:

Estos valores se dan únicamente con valor informativo; no se entrará a explicar en detalle cada uno de estos valores y la metodología necesaria para determinarlos, ya que la mayor parte no son de interés de cara a este trabajo.

Propiedad	Especificación	Método
Brillo	98,5-99,1	PLV L
Tono (blanco)	0,20-0,80	PLV b
Poder colorante	97,0-104,0	MAB HTS
Tono (gris)	5,60-6,20	MAB HSC
Finura de partículas	≥ 6,8	DFC FG
Brillo (20°)	≥73	HMG GL
Índice de dispersión	≤ 4,00	SV3.5
Valor de pH	7.0 – 8.2	pH
Resistencia específica	≥8000	SPEWI
Contenido de Rutilo	≥99,7	R%

Clasificación según la norma: De acuerdo con la norma DIN EN ISO 591-1, este pigmento de dióxido de titanio KRONOS pertenece al grupo R2.

3.2.3. TiO₂ Microanatasa (Serie 4)

Referencia: TiO₂ -KRONOS 1071 ZQ - ANATASA.

Nombre: Dióxido de Titanio Kronos 1071

Campos de aplicación: Estas partículas, hechas de un pigmento de sulfato de anatasa con la superficie tratada con compuestos de aluminio y silicio, se pueden usar como deslustrante de fibras de poliamida, de viscosa y de poliacrílicos. También se pueden usar para mejorar las propiedades de los tintes de impresión, los colores de impresión textiles y las tinturas para el cuero.

Propiedades típicas:

Estos valores se dan únicamente con valor informativo; no se entrará a explicar en detalle cada uno de estos valores y la metodología necesaria para determinarlos, ya que la mayor parte no son de interés de cara a este trabajo.

Propiedad	Valor Típico	Método
Aspecto	Polvo blanco	Visual
Contenido de TiO ₂ , %	≥ 96.0	ISO 591
Densidad, g / cm ³	3.7	ISO 787/10
Contenido de humedad(105 °C), %	≤ 0,50	ISO 787/2
Distribución del tamaño de partícula (d ₅₀), μm	0,22	Sedimentación
Absorción de aceite, g /100g	18 – 20	ISO 787/5
Área superficial, m ² / g	9-11	DIN 66 131
Al ₂ O ₃ , %	1,00-1,20	XRF DIN 51418
SiO ₂ , %	0,50-0,70	XRF DIN 51418
P ₂ O ₅ , %	0,27-0,38	XRF DIN 51418
C, %	0,15-0,25	IR - Fotométrica

Especificaciones típicas:

Estos valores se dan únicamente con valor informativo; no se entrará a explicar en detalle cada uno de estos valores y la metodología necesaria para determinarlos, ya que la mayor parte no son de interés de cara a este trabajo.

Propiedad	Especificación	Método
Brillo	96,8-97,8	DFC L
Tono (blanco)	0,80-1,70	DFC b
Poder colorante	71,0-77,0	MAB HTS
Tono (gris)	6,70-7,50	MAB HSC
Finura de partículas	≥ 6,5	DFC FG
Análisis de sedimentación	≤ 2,00%	SV3.5
Valor de pH	7.2 – 8.2	pH
Resistencia específica	≥6000	SPEWI
Contenido de Rutilo	≤ 0,8	R%

Clasificación según la norma: De acuerdo con la norma DIN EN ISO 591-1, este pigmento de dióxido de titanio KRONOS pertenece al grupo A2.

3.2.4. Nano SiC (Serie 7)

Referencia: SiC - Bolsa original (Silicon Carbide (Beta) - Nanopowder, 100g 50-60nm - APS, 95% purity - Stoch#4621HW, CAS #409-21-2, Lot #4621-082411.

Nombre: Silicon Carbide (SiC, beta, 95%, 50-60nm)

Aplicaciones:

- Catalyst supports
- Ceramic cutting tools
- Ceramic engine parts
- Grinding wheels
- Hard discs, support for multichip modules
- High-hardness grinding materials
- High-temperature and high-power semiconductors
- High-temperature ceramic bearings
- High-temperature fluid transport parts
- High-temperature sealing valves
- High-temperature spray nozzles
- Integrated circuit substrates
- Mirrors or coatings for extreme ultraviolet environments
- Nanocomposites (e.g. Si₃N₄/SiC, SiC/polymer, etc.)
- Resistance heating elements
- Strengthening materials for Al, Al₂O₃, Mg and Ni
- Superplasticity
- Walls in future nuclear fusion reactors
- Wear-resistant parts

Propiedades:

Product Information

Chemical Name	Silicon Carbide
Chemical Formula	SiC, beta
CAS Number	409-21-2
EINECS Number	206-992-8
Color	gray white
Form	powder

Chemical Specifications

Purity	95%
Average Particle Size	50-60 nm
Particle Morphology	spherical
Melting Point	2700 °C
Density, true	3.216 g/cm ³

Safety Information

Hazard Identification

Hazard Description	Xi Irritant
Risk Phrases	R 36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin

3.3. Dispersante

Nombre: Licowax E Powder CLARIANT.

Campos de aplicación: Lubricante para plásticos de ingeniería, especialmente resinas, PVC, estirénicos y masterbatches. También es adecuado para elastómeros, TPU y termoestables.

También tiene buenas propiedades de formación de pasta con disolventes orgánicos de hidrocarburos.

Descripción: Ester de ácidos montánicos con alcoholes multifuncionales.

Propiedades generales:

Características	Unidad	Valor	Método de ensayo
Color		Pálido amarillento	QM-AA-634
Aspecto		Polvo	QM-AA-634
Índice de acidez	[mg KOH / g]	15 – 20	ISO 2114
Índice saponificación	[mg KOH / g]	140 – 160	ISO 3681
Punto de gota	[°C]	79-83	ISO 2176
Viscosidad	[mPa · s]	~ 20	DIN 53019 a 100 ° C
Densidad (23 ° C)	[g / cm]	~ 1,02	ISO 1183

Name	Chemical characteristics
<i>Licowax E</i>	Esterwax on the basis of montanic acids

T331-Tabla que muestra las características químicas del dispersante.

3.4. Plan experimental para el estudio de la influencia del tipo, tamaño y concentración de partículas y de dispersante en las propiedades de los composites

Se ha utilizado un diseño factorial 3 x 2 con el primer factor a tres niveles considerado porcentaje de partículas del material compuesto (1, 2 y 3%), y el segundo factor de dos niveles de concentración de dispersante LICOWAX E (2 y 4%), con arreglo a las condiciones óptimas obtenidas en ensayos previos (12). Este diseño experimental se ha aplicado a cuatro tipos diferentes de partículas cerámicas: TiO₂ con dos formas cristalográficas (rutilo y anatasa), y carburo de silicio. También se han considerado diferentes tamaños de partícula (nanorutilo y nanocarburo de silicio, y microrutilo y microanatasa).

Las referencias experimentales contienen dos dígitos: el primero indica el tipo de partícula cerámica utilizada, mientras que el segundo se corresponde con los seis niveles experimentales resultantes del diseño factorial.

La referencia 1 corresponde a nanorutilo, la 2 al microrutilo, la 4 a la microanatasa, y la 7 al nano

carburo de silicio.

Siguiendo la metodología experimental del apartado, se procede a hacer las mezclas, la extrusión de éstas y las planchas finales.

TIPO	Ref.	Partículas(%)	Dispersante(%)	TIPO	Ref.	Partículas(%)	Dispersante(%)
Nanorutilo	1.1	1	2	Microanatasa	4.1	1	2
	1.2	1	4		4.2	1	4
	1.3	2	2		4.3	2	2
	1.4	2	4		4.4	2	4
	1.5	3	2		4.5	3	2
	1.6	3	4		4.6	3	4
Microrutilo	2.1	1	2	NanoSiC	7.1	1	2
	2.2	1	4		7.2	1	4
	2.3	2	2		7.3	2	2
	2.4	2	4		7.4	2	4
	2.5	3	2		7.5	3	2
	2.6	3	4		7.6	3	4

Una vez se tienen las planchas finales, para ver si hay variación de las propiedades de las mezclas con el tamaño de partícula y concentración, éstas se analizan mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), ensayo de flexión en voladizo, ensayo de tracción a temperatura ambiente y a 110°C, y análisis termomecánico (TMA).

4. Métodos

4.1. Mezclas Partículas+Dispersante

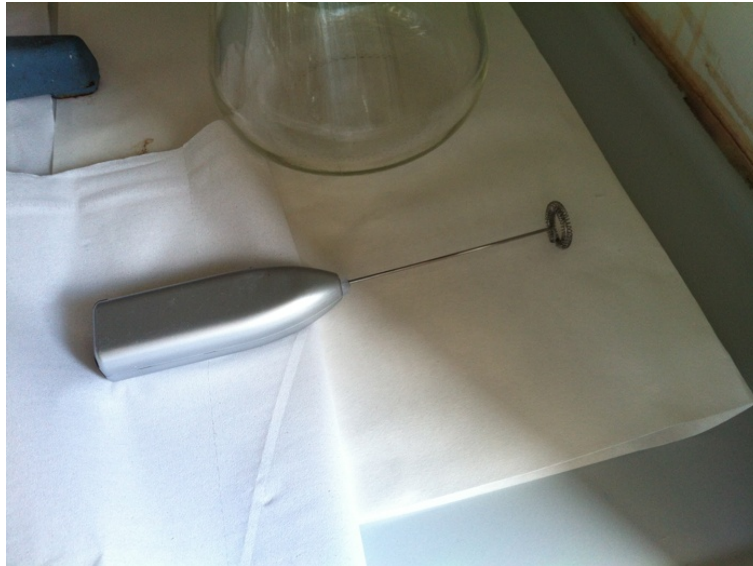
El proceso de mezcla del dispersante con las nanopartículas se realiza del siguiente modo:

- 1) Las cantidades indicadas de dispersante y partículas para cada muestra se pesan en una balanza acondicionada dentro de un vaso de precipitado de 150ml.
- 2) A continuación, el vaso que contiene la mezcla se pone en un termostato de polietilenglicol unos 45 minutos a una temperatura de 120°C, y se agita periódicamente con una batidora para que la mezcla quede homogénea. Pasado ese tiempo el vaso se saca del termostato y se deja enfriar y secar.

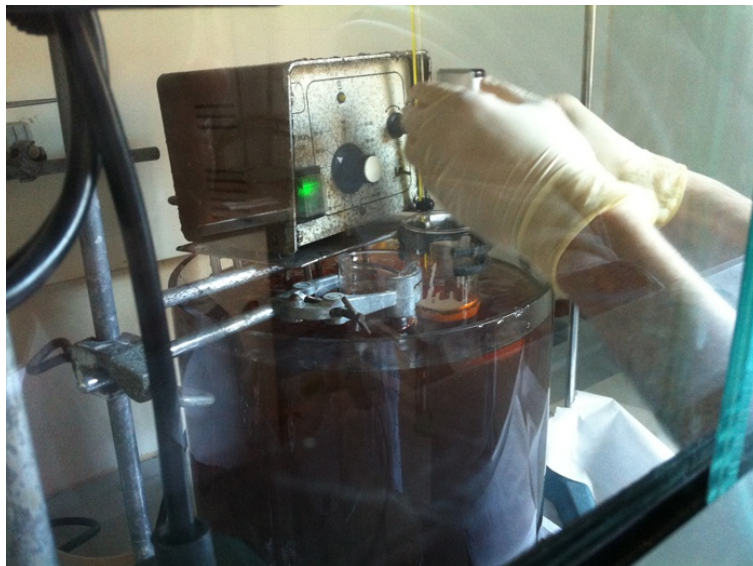


F411-Imagen del termostato de polietilenglicol donde se calienta la mezcla.

Caracterización de láminas de materiales compuestos de polietilentereftalato con partículas cerámicas.



F412-Imagen de la batidora usada para mezclar el dispersante caliente con las partículas.



F413-Proceso de mezclado con la batidora mientras la mezcla está en el termostato.



F414-El dispersante con las partículas en el vaso donde se deja enfriar la mezcla.

3) Una vez la mezcla está fría, se procede a extraer del vaso de precipitado con la ayuda de una espátula, aprovechando al máximo toda la cantidad de material para evitar que se pierda mucha cantidad.

4) Una vez extraída la mezcla, ésta se deposita en un trozo de forma rectangular de papel de aluminio previamente preparado, y se machaca con un rodillo metálico limpio hasta que la muestra queda en forma de polvo fino.



F415-Imagen que muestra la extracción de la mezcla para ser machacada.



F416-Imagen donde se observa cómo queda la mezcla una vez solidificada.



F417-Imagen tomada durante el proceso de machacado.

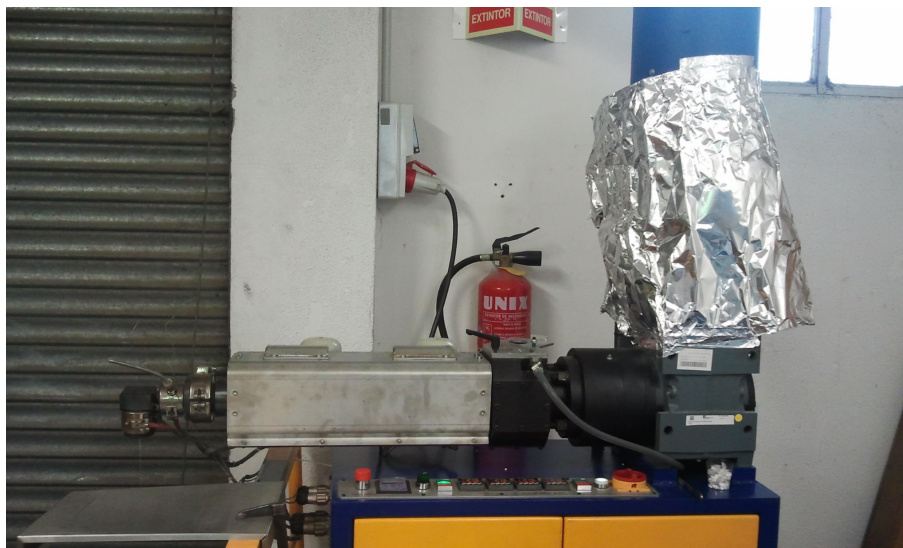
5) Finalmente, la mezcla en polvo se recoge en un tubo de ensayo, se tapa con un tapón, se vuelve a pesar para verificar que se dispone de suficiente materia para hacer la posterior extrusión junto al PET, se referencia y se guarda.



F418-Imagen con las mezclas en forma de polvo, ya guardadas y referenciadas.

Este proceso completo se hizo en los laboratorios del INTEXTER en Terrassa.

4.2. Extrusión

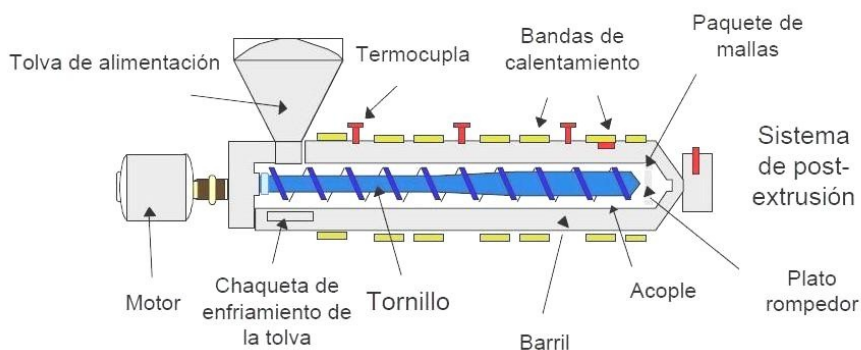


F421-Imagen de la extrusora Corima del taller del INTEXTER.

La mezcla que se obtiene de la unión entre dispersante y partículas se debe mezclar de nuevo, pero esta vez con el poliéster para hacer un material compuesto polímero-nanopartículas. Este proceso se lleva a cabo en una extrusora, que es una máquina dedicada a este proceso. La extrusora consiste básicamente en un cilindro abierto por ambos extremos y un husillo en su interior: por uno de sus extremos se inserta el polímero y la mezcla dispersante-partículas, que en

el interior del husillo, por medio de su rotación y al aumento de temperatura provocado por unas resistencias eléctricas dedicadas a tal fin, hacen que el Pet se funda y se mezcle bien con las partículas. El husillo transporta la mezcla hasta el otro extremo, por donde sale la mezcla fundida, lista para ser recogida.

Diagrama de una extrusora



F422-Diagrama esquemático del interior de una extrusora.

Antes de la extrusión, y para cada mezcla, se preparan 5 vasos de 25g de polímero PET y 5 tubitos de ensayo con la masa de mezcla indicada. El proceso seguido para la mezcla en la extrusora es el que sigue:

- 1) Se limpia la extrusora con un polímero limpiador húmedo, y luego se vuelve a limpiar con un vaso de 100g de polímero seco.
- 2) A continuación se tira en la extrusora espaciadamente, y una detrás de otra, las 5 muestras de la primera referencia a tiempos contados con la ayuda de dos cronómetros. Después de un determinado tiempo a partir del tiempo inicial se recogen los productos de las mezclas. Este proceso se realiza a una temperatura de 275°C. Las mezclas se recogen con papel de aluminio previamente cortado y referenciado. Este procedimiento se repite para todas las referencias, normalmente más de 10 para la realización de una determinada mezcla de nanopartículas y dispersante.
- 3) Una vez mezcladas y recogidas todas las referencias, se procede a limpiar la extrusora, pasando un vaso de polímero húmedo y otro vaso con 100g de polímero seco.

Todo el proceso de extrusión se lleva a cabo en el taller del INTXTER de Terrassa.

4.3. Planchas composites

Después de haber mezclado el dispersante con las nanopartículas, y haber mezclado estos dos compuestos con el Pet en la extrusora, el último proceso necesario antes de realizar los ensayos correspondientes consiste en hacer las planchas que se usaran para extraer las muestras de ensayo. La materia obtenida de la extrusora que se usa para la fabricación de las placas, tiene que estar en una estufa a 105°C durante un período de entre 12 y 24 horas antes de poder ser usada para planchas. Transcurrido este tiempo la materia se deja en un desecador como mínimo durante 2 horas.

Las planchas de PET reforzado con partículas se hacen en una prensa de platos calientes Rondol, como muestra la siguiente imagen.



F431-Imagen de la prensa de platos calientes Rondol.

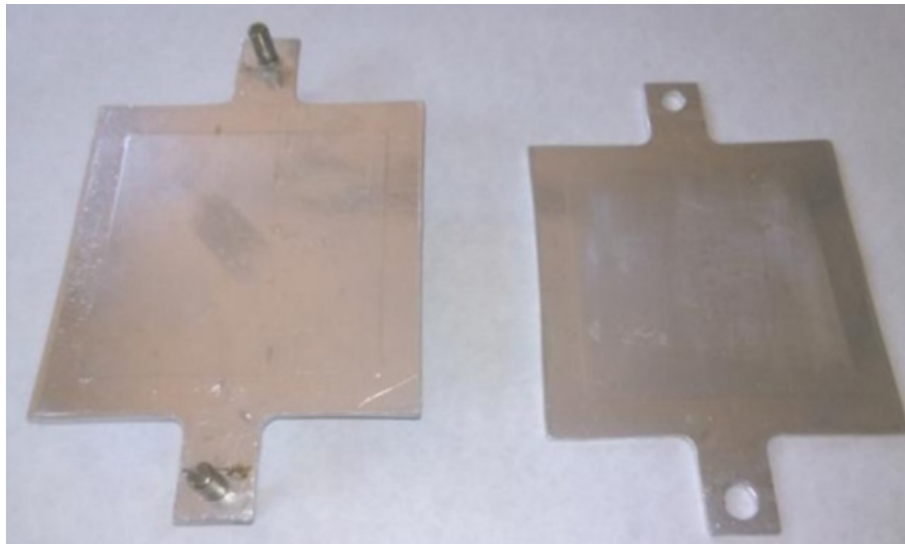


F432-Termostato para la prensa de platos calientes.

Los perfiles metálicos dorados que se utilizan para hacer este proceso se limpian previamente en una mufla a una temperatura de 450°C durante una hora. El papel de aluminio usado se limpia antes del proceso con un papel humedecido con alcohol.

El proceso para hacer las planchas es el siguiente:

- 1) Los platos inferior y superior de la prensa se forran con papel de aluminio para que no se manchen, y se forran con papel de aluminio los soportes.



F433-Imagen de los soportes para hacer las planchas.

- 2) Se corta una plantilla de papel de aluminio rectangular para cada uno de los soportes anteriores, de modo que sobresalgan ligeramente de sus soportes para evitar que éstos se dañen

o manchen debido al polímero fundido durante el proceso de prensado. Estas plantillas de papel de aluminio se limpian con un poco de alcohol, tal y como se ha comentado previamente. Los soportes se montan antes de pesar la materia que se usará para hacer la plancha.



3) A continuación se pesan 10 gramos de materia en el granatario (balanza para pesar las muestras de material).

4.1) La materia pesada se coloca de forma que quede centrada dentro de los soportes montados.



4.2) Todo el conjunto se cubre con la segunda plantilla de papel de aluminio, con un punto marcado en uno de sus laterales (este punto se coloca siempre en la misma posición y orientación, para conocer posteriormente cuáles son las direcciones preferentes de la plancha).

4.3) Finalmente, se coloca encima el segundo soporte: todo el conjunto se encaja y se introduce en la prensa.

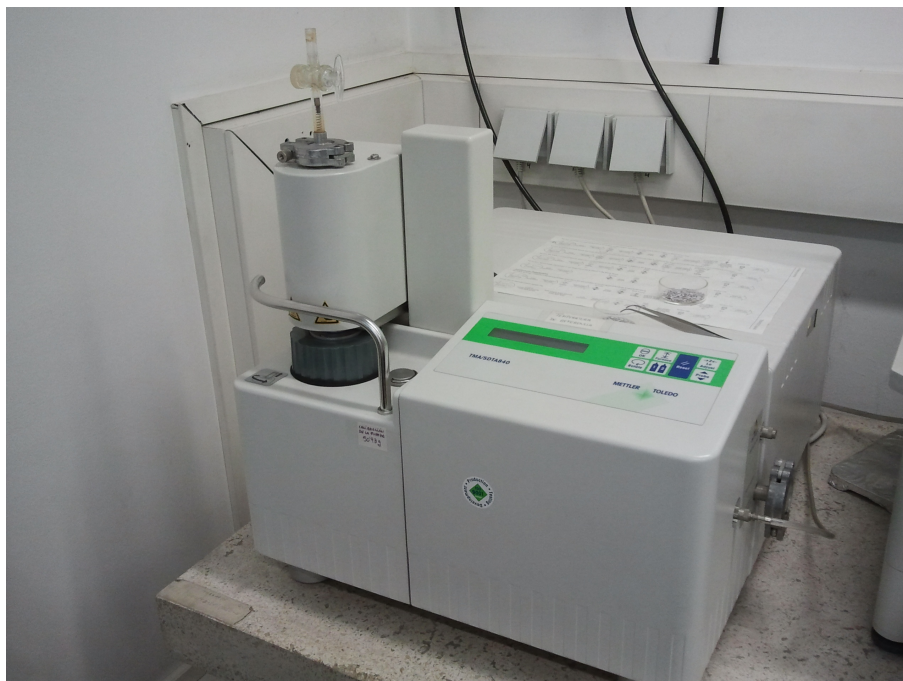
- 5) Se conecta el termostato criostato y se enciende el equipo, que se coloca a una presión de 2 kN, manteniendo esta presión durante todo el proceso de calentado de los soportes.
- 6) Cuando los soportes llegan a una temperatura de 290°C, la presión se incrementa hasta 60 kN y se mantiene a dicha presión durante 5 minutos para que el material quede con forma de plancha. Transcurrido el tiempo, la prensa se apaga para que la plancha se enfríe.
- 7) Cuando la temperatura baja hasta unos 80°C, todo el conjunto de soportes y muestra se extrae de la prensa.
- 8) Se extrae la muestra con los perfiles metálicos dorados y se coloca dentro de una bandeja con agua caliente. A continuación se saca el papel de aluminio cuidadosamente para evitar que se rompa la plancha (en muchas ocasiones, debido a la fragilidad del material, las planchas se rompen en este momento).
- 9) Se marca con un bolígrafo la cara superior de la plancha, en la misma posición y sentido que se había indicado al introducirla en la prensa: así se consigue conocer las direcciones longitudinal y transversal que se usa en los ensayos para determinar la influencia de esta característica de las planchas.
- 10) Finalmente se saca la plancha del perfil metálico con mucho cuidado para no romperla. La plancha se limpia con agua destilada a temperatura ambiente, se seca y se le escribe la referencia.

Este proceso se realiza en los laboratorios del INTEXTER de Terrassa.

Las planchas se conservan en la estufa a 60°C durante 20 horas. Luego se ponen en un desecador a temperatura ambiente durante un período mínimo de 2 horas. Posteriormente se sacan del desecador y se guardan en un recipiente al vacío dentro de una nevera.

4.4. Análisis termomecánico (TMA)

Estos ensayos se realizaron en el laboratorio de análisis térmicos del IQAC-CSIC de Barcelona.



F441-Analizador Termomecánico – Mettler Toledo TMA/SDTA 840

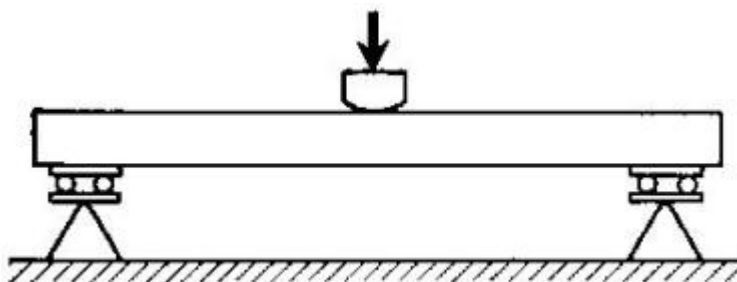
El análisis termomecánico (TMA) de un material mide la variación dimensional de una probeta sometida a ensayo con la temperatura y, si además, durante el ensayo, se aplica sobre la probeta una carga periódica, se puede medir la deformación de la misma, determinando la variación dimensional inducida por la aplicación de la carga periódica y el desfase que se produce entre la aplicación de la carga y la deformación inducida con la temperatura. Las cargas aplicadas pueden ser de tracción, compresión y flexión (22).

En este trabajo se han efectuado ensayos de flexión sobre los compuestos de PET y nanopartículas, cortado 4 probetas de cada plancha (dos en sentido longitudinal y dos en sentido transversal), de pequeño tamaño (unos 15 mm de largo por 5 mm de ancho), para adaptarlas a las dimensiones de la cámara de ensayo.



F442-Probetas cortadas listas para ser analizadas en el TMA.

Estas probetas se colocan sobre dos soportes y en la parte superior central de la lámina se aplica la carga periódica que someterá la probeta a un ensayo de flexión sobre tres puntos a lo largo de la temperatura.



F443-Esquema del ensayo de flexión sobre tres puntos.

La frecuencia de aplicación de la carga periódica es de $1/12$ Hz lo que supone un período de 5 segundos, que varía entre 2,5 y 5 cN siguiendo una onda cuadrada. La temperatura de ensayo se incrementa desde 25°C a 200°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de manera que el tiempo total de ensayo es de 17,5 minutos.

La aplicación de la carga periódica sobre la lámina a lo largo del ensayo provoca una variación en la flecha (deflexión o desplazamiento inducido por la carga en el punto central) que se registra a lo largo del ensayo con la temperatura, obteniéndose una respuesta sinusoidal. A partir de esta gráfica y de las dimensiones de la probeta (distancia entre los puntos de apoyo y dimensiones de la sección transversal se obtienen las siguientes tres gráficas para su análisis posterior:

1) **Curva de deformación media** de variación de la flecha con la temperatura, que pasa por el centro de la senoide que se describe con la aplicación de la carga periódica. Esta curva describe

una primera etapa de equilibrio donde no aparece ninguna deformación en la lámina, superada la cual se inicia un incremento progresivo de deformación con la temperatura alcanzando una pendiente máxima a partir de la cual decrece el gradiente de deformación hasta alcanzar el equilibrio. A continuación, con el aumento de temperatura se llega a una segunda etapa de aumento progresivo de la deformación con la temperatura que se irá acelerando a medida que se aproxima a la temperatura de fusión. En esta curva se pueden identificar claramente la deformación atribuible a la zona de transición vítrea y la que puede asociarse a la zona de reblandecimiento previo a la fusión como se explicará más adelante.

2) **Curva del módulo de almacenamiento** o de variación de la componente real del módulo de Young con la temperatura, que se obtiene a partir de la relación entre la carga aplicada y la deformación inducida “en fase” con la carga. Esta curva empieza con valores elevados estables con la temperatura mientras la lámina se encuentra en estado vítreo. Tanto la zona cristalina como la amorfa contribuyen al almacenamiento elástico de la energía aportada por la carga aplicada. Cuando la temperatura alcanza la zona de transición vítrea, el módulo experimenta una fuerte caída debido a la movilidad creciente de las cadenas de la zona amorfa que dejan de contribuir al almacenamiento elástico de la energía aportada y hacen que parte de la energía aportada se disipe en forma de reordenamiento interno de macromoléculas provocando un desfase progresivo entre la carga aplicada y la deformación inducida. Superada esta zona el módulo de almacenamiento se estabiliza a niveles bajos. Si con el incremento de temperatura se producen fenómenos de recristalización, esta curva puede experimentar algún ligero ascenso atribuible a la contribución adicional de las nuevas formas cristalinas al módulo de almacenamiento.

3) **Curva del ángulo de fase** entre la carga aplicada y la deformación producida. En estado vítreo la carga y la deformación se encuentran “en fase” de manera que la energía aportada por la carga aplicada se almacena por deformación puramente elástica del material sin reestructuración interior del mismo. Cuando se alcanza la zona de transición vítrea, parte de la energía se disipa en reordenación interna de las macromoléculas en la zona amorfa de manera que únicamente una fracción de la energía se almacena en deformación elástica del material (componente real del módulo) mientras que la otra fracción contribuye a la reordenación interna del material (componente imaginaria). El cociente entre la componente real y la componente imaginaria permite calcular la contribución relativa de ambas fracciones al módulo de manera que valores máximos indica un comportamiento entre carga y deformación “en fase” y valores mínimos supone una gran contribución del módulo de pérdidas (gran movilidad de la zona amorfa) en la relación entre carga y deformación. Los valores iniciales de esta curva son máximos cuando el material se encuentra en estado vítreo, tanto la zona cristalina como la amorfa almacenan la energía que, al cesar el esfuerzo retornaran al medio sin modificar su estructura interna. Cuando se alcanza la transición vítrea, la creciente movilidad de las cadenas de la zona amorfa permite que parte de la

energía aportada al sistema se disipa reordenando la estructura interna. Por consiguiente la energía almacenada por el material decrece a expensas de la energía disipada por esta reordenación interior. El cociente entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas pasará por un mínimo que puede utilizarse para estimar la T_g . Con el incremento de temperatura el material adopta nuevas condiciones de equilibrio más estables de manera que vuelve a disminuir el módulo de pérdidas con la temperatura y el ángulo de fase se acerca al máximo inicial. La temperatura donde se da este valor máximo puede considerarse como la temperatura a la cual se han producido los procesos de reestructuración interna y se ha alcanzado una nueva configuración más estable.

El estudio de los distintos parámetros proporcionados por estas curvas permitirá analizar la influencia de las variables controladas en el proceso de fabricación de las muestras (tipo y tamaño de partícula cerámica incorporada al PET, concentración de partículas y cantidad de dispersante) en estos parámetros de estabilidad térmica proporcionados por el análisis termomecánico.

4.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Estos ensayos se han realizado en los laboratorios del INTEXTER de Terrassa.



F451-Calorímetro diferencial de barrido – Perkin- Elmer DSC-7

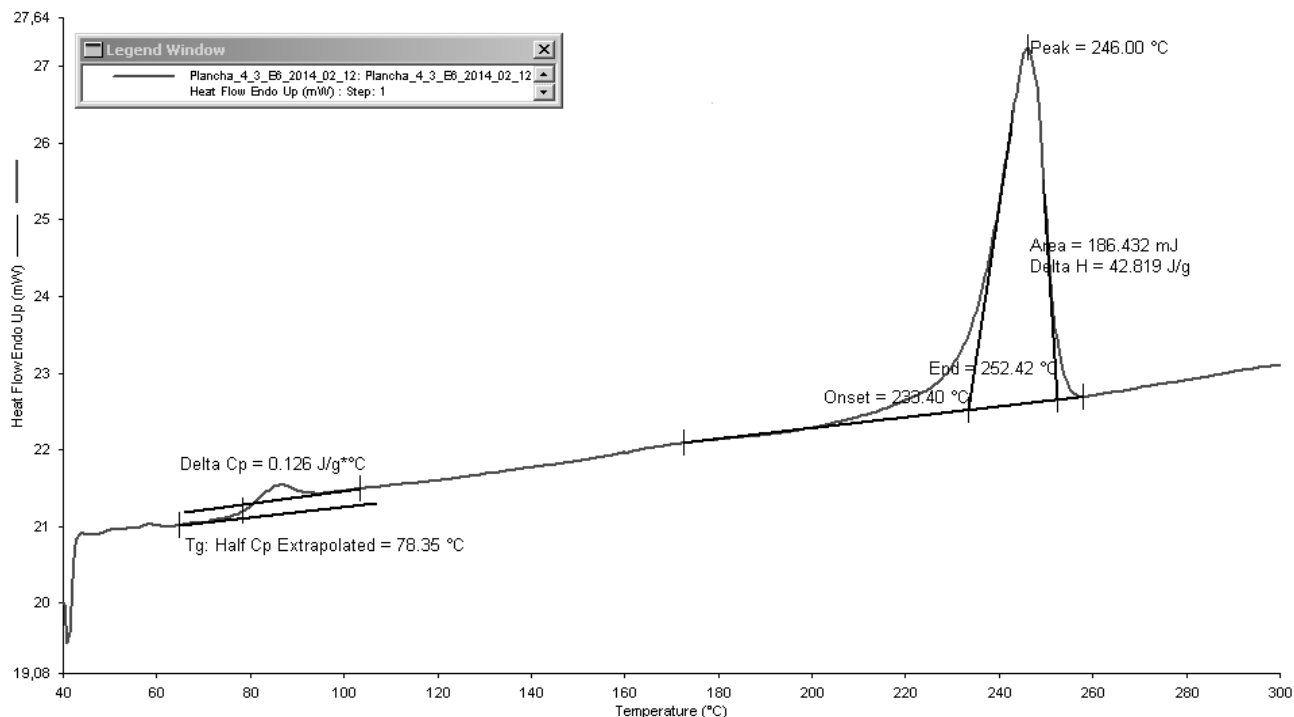
La finalidad de los sistemas de análisis por calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el flujo de calor absorbido o desprendido por una muestra en relación con una

referencia, cuando se somete a un cambio de temperatura.

Los cambios en los flujos de calor absorbidos/desprendidos por la muestra respecto a la referencia, se pueden atribuir a transiciones entálpicas exotérmicas o endotérmicas, que se pueden corresponder con reacciones de cambio de fase (fusión, cristalización fría, ebullición, sublimación, vaporización), reacciones de deshidratación, disociación o descomposición, reacciones de oxidación y de reducción, destrucción de la estructura cristalina y otras reacciones químicas (23).

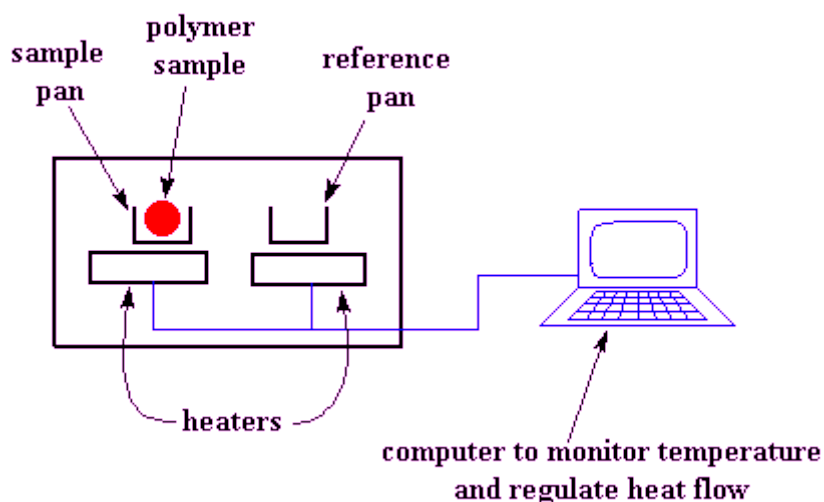
El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite medir la capacidad calorífica aparente (como fenómenos de relajación estructural), determinar temperaturas características de transformación estructural o de transición tales como la transición vítrea, la cristalización, las transformaciones polimórficas, o la descomposición de alguno o de todos los compuestos del material estudiado (18). El ensayo por DSC también permite analizar la estabilidad térmica de los materiales, y conocer sus cinéticas de cristalización.

En el estudio de las curvas de DSC se distinguen procesos endotérmicos y exotérmicos. En las transiciones endotérmicas el muestra absorbe energía calorífica al medio, mientras que en las transiciones exotérmicas, la muestra aporta energía al medio. En general, las transiciones de fase, la deshidratación, la reducción y algunas reacciones de descomposición son endotérmicas, mientras que la cristalización, la oxidación y algunas reacciones de descomposición son exotérmicas. La transición vítrea es una transición térmica de segundo orden en que se produce un cambio en el calor específico de la muestra que puede determinarse por el cambio en la línea de base del diagrama sin variaciones en la entalpía del material ($\Delta H=0$). En el caso de las láminas polímero utilizadas en este trabajo, asociada a la transición vítrea puede aparecer un pico endotérmico provocado por la relajación de tensiones acumuladas durante la fabricación de las placas que se produce por encima de la transición vítrea, en que las macromoléculas de la zona amorfa han adquirido movilidad. La cristalización fría que pueda producirse después de la transición vítrea será exotérmica, mientras que la fusión del polímero será endotérmica. Comparando la entalpía de fusión del polímero con la entalpía de fusión del PET 100% cristalino (117,6 J/g) puede determinarse la cristalinidad relativa del polímero.



F452-Ejemplo de curva obtenida en el estudio de un material compuesto PET+nanopartículas cerámicas, donde se muestran fenómenos de cambio de línea de base (transición vítrea), pico de relajación, pequeños picos exotérmicos de cristalización y pico endotérmico de fusión.

El calorímetro diferencial de barrido utilizado en este trabajo funciona con dos calefactores individuales y dos sensores de temperatura para la muestra y la referencia de manera que se controla el flujo de calor necesario para que la muestra y la referencia se encuentren a la misma temperatura. El esquema del calorímetro se presenta en la siguiente figura (17):



F453-Eschema del calorímetro diferencial de barrido DSC con control del flujo de calor para control de la temperatura de la muestra y de la referencia.

Durante el ensayo existen dos elementos de control. El primero controla la variación de temperatura media, de la muestra y de la referencia que aumentan a una velocidad lineal determinada. Cuando se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a fenómenos endotérmicos o exotérmicos que se produzcan en la muestra), un segundo elemento regula el flujo de calor necesario para eliminar la diferencia de temperatura. Este proceso se conoce como principio de balance nulo, haciendo posible que la temperatura del horno de la muestra y la del horno de la referencia se mantengan iguales mediante un ajuste continuo y automático del flujo de calor.

La curva DSC representa una señal proporcional a la diferencia entre el calor suministrado a la muestra y a la referencia que se corresponde con el flujo de calor (dH/dt) en función de la temperatura.

Las gráficas que se obtienen por el ensayo DSC muestran en el eje x la temperatura de referencia del horno, y en el eje y el flujo de calor. El método usado para estudiar estas muestras consiste en aumentar la temperatura de los 30°C hasta los 300°C, a una velocidad 10°C/min, midiendo la energía que la muestra absorbe o cede al sistema en relación con la referencia.

La curva obtenida en el estudio de las muestras de composites de PET/partícula cerámica siguen un patrón análogo: con el aumento de la temperatura se observa una transición de segundo orden (salto en la línea de base), debido al proceso de transición vítrea que puede quedar enmascarada con la fusión del dispersante que se encuentra en el material compuesta en una proporción del 2 al 4%. En esta zona las cadenas del polímero de la zona amorfa adquieren movilidad y superando con la temperatura la energía de los enlaces que lo mantenían en estado vítreo.

Las pequeñas exotermas (transiciones de primer orden) que se pueden detectar antes del pico de fusión, se corresponden con procesos de recristalización que se producen por reordenación de cadenas de la zona amorfa contribuyendo a la formación de pequeños cristales o al incremento de tamaño de los ya existentes, que fundirán posteriormente cuando se alcance la temperatura de fusión. El pico de fusión se corresponde con la transición de primer orden más destacada que se observa en el gráfico y que permite calcular el grado de cristalinidad relativa del polímero, substrayendo a la entalpía absorbida por este proceso la entalpía liberada por la muestra durante los procesos de cristalización previa a la fusión. El nivel de perfección de la estructura cristalina está relacionado con la temperatura de fusión de manera que estructuras más perfectas requieren temperaturas más elevadas. Por consiguiente se tomará la temperatura de pico de fusión T_m (pico) como indicador del nivel de perfección de los cristales que se han formado en el material

compuesto.

Las muestras utilizadas en los ensayos de DSC son pequeños trozos de la plancha del composite (con una masa de entre 4 y 5 mg) colocados en cápsulas selladas de aluminio (que evitan problemas de contaminación), con capacidades de entre 10 y 50 μ l, que se sitúan en el horno de la muestra. El horno de referencia cuenta con una cápsula vacía idéntica a la que contiene la muestra.

4.6. Ensayo de flexión

Estos ensayos se realizaron en el laboratorio de análisis mecánicos del IQAC-CSIC de Barcelona.

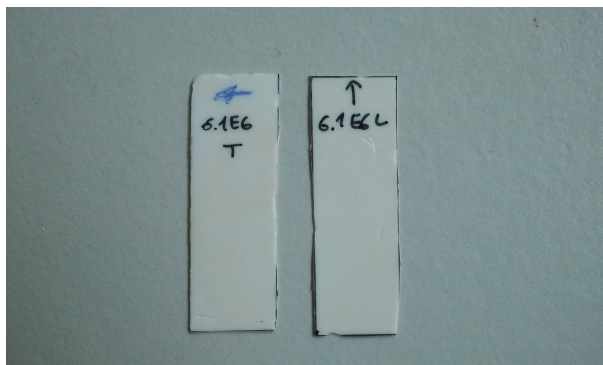


F461-Flexión (Dinamómetro) – SMS Materials –Tester MT-LQ (Stable Micro Systems)

La determinación de las propiedades mecánicas de la serie 1 se realizó mediante ensayos de flexión para determinar el módulo de flexión a temperatura ambiente y la energía recuperada por el material después de la flexión. Este ensayo, a pesar de que ofrece menos información que el ensayo de tracción, fue útil para comparar el efecto de la concentración de nanorutilo y de

dispersante en la rigidez del material, habida cuenta de que la variabilidad de resultados obtenidos en los ensayos de tracción efectuados sobre muestras rectangulares (las únicas posibles en la etapa inicial de desarrollo de este trabajo) enmascararon los posibles efectos de las variables del diseño experimental.

El ensayo de flexión que se ha realizado sobre las muestras rectangulares cortadas convenientemente consiste en el clásico ensayo de viga en voladizo. Se han cortado probetas rectangulares en dirección perpendicular de 50 x 20 mm aproximadamente determinando su grosor g mediante micrómetro calibrado.

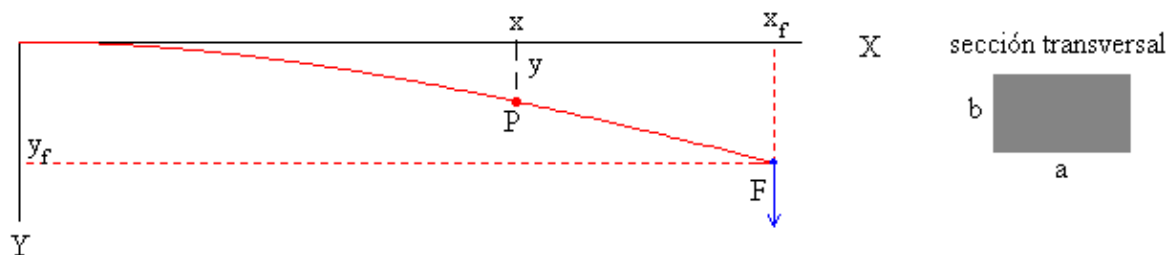


F462-Muestras de probetas de forma rectangular usadas para el ensayo de flexión.

Se fija perpendicularmente a la columna de fijación instalada en el dinamómetro de la que emerge el extremo libre que será flexionado durante el ensayo mediante una sonda que se aplica a 12 mm del extremo de sujeción.

Durante el ensayo se registra el desplazamiento vertical del extremo sobre el que se aplica la sonda y la fuerza F con que la lámina se opone a ser flexionada hasta 1,8 mm a una velocidad de 0,1 mm/s, procurando que la flexión inducida no provoque la rotura de la muestra.

En este ensayo se asume que las probetas son sólidos homogéneos e isótropos, de longitud elevada comparada con las dimensiones de su sección transversal. En el ensayo de flexión la mitad superior de la lámina se somete a esfuerzos de tracción, mientras que la mitad inferior es sometida a compresión. La lámina central se denomina neutra pues no experimenta tracción ni compresión. Se supone que la deformación de la lámina por su propio peso es despreciable, y que la sección de la probeta no se modifica durante la flexión habida cuenta que su espesor es pequeño comparado con el radio de curvatura (16).



F463-Eschema del ensayo de flexión en voladizo, con la viga en su posición original (línea horizontal negra) y deformada al aplicar la fuerza F sobre su extremo libre xf. Se observa que la viga se deforma verticalmente una distancia igual a yf, y que el peso de la probeta está en su centro de gravedad, indicado por las coordenadas x e y. También se puede ver la sección transversal mostrando la anchura (a) y el grueso (b) (19).

El cálculo del módulo de flexión para una lámina de sección rectangular se realiza de la siguiente forma:

$$E = F * L^3 * 12 / (3 * d * a * b^3)$$

donde E es el módulo de flexión, F es la fuerza aplicada, L es la longitud en voladizo de la muestra, d es el desplazamiento del extremo de la lámina, a es la anchura, y b es el espesor.

El cálculo de la energía recuperada se realiza por cociente entre el área bajo la curva de deflexión y el área bajo la curva en flexión.

En el apartado de resultados se muestra un ejemplo de la curva que se obtiene en este ensayo

El diseño experimental para realizar los ensayos de flexión sobre todas las muestras ha sido el siguiente: se han cortado dos muestras de cada plancha, una en sentido longitudinal, y otra en sentido transversal (siempre que ha sido possible). Sobre cada una de estas probetas se han realizado cuatro ensayos de flexión de la siguiente manera: un ensayo sobre uno de sus extremos manteniendo una cara (llamada A, por ejemplo), apuntando hacia arriba; luego se ha girado la probeta, y manteniendo el mismo extremo libre, se ha puesto la otra cara (B) hacia arriba, mientras la cara A quedaba mirando hacia abajo; luego se cambiaba el extremo libre y se realizaba un ensayo con la cara A mirando arriba; y por último, manteniendo este mismo extremo libre, se colocaba la cara B mirando hacia la parte superior. Así se han conseguido 4 series de datos de una misma probeta de ensayo (en total, ocho series de datos para cada plancha de composición diferente).

4.7. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se ha realizado en el laboratorio de análisis mecánicos del IQAC-CSIC de Barcelona.



F471-Dinamómetro INSTRON 5500R equipado con estufa.

El ensayo de tracción es un ensayo mecánico que ofrece una gran variedad de datos sobre el comportamiento del material. Entre las características de éste que pueden conocerse por medio de este ensayo destacan las siguientes:

Módulo de Young: el módulo de elasticidad indica el valor de rigidez del material.

Carga máxima: fuerza a la que rompe el material, la fuerza máxima que resiste el material antes de romper. Depende de la resistencia del material, pero también de su sección transversal.

Tensión máxima: el cociente entre la carga máxima y la sección transversal inicial, indica la capacidad intrínseca del material para soportar la carga máxima, independientemente de su sección transversal.

Deformación máxima: la deformación máxima que soporta el material antes de romperse (muy

relacionada con la ductilidad, que se define como el resultado de la deformación máxima menos la deformación en el punto de fluencia o límite elástico).

Energía de rotura: también llamada tenacidad, es el área bajo la curva tensión-deformación que indica la energía que ha sido necesario aportar al material para que éste se rompa.

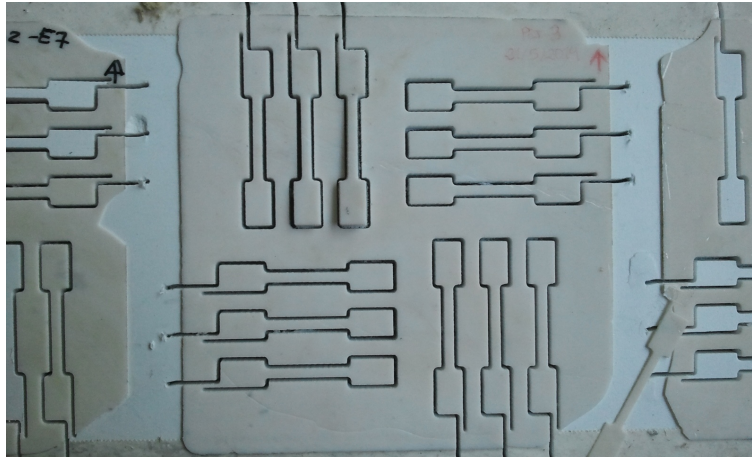
Tensión de fluencia: también llamado límite elástico, es la tensión a la que termina la deformación elástica del material y comienza la deformación plástica del mismo (aunque en realidad, en el límite elástico ya existe una pequeña deformación permanente igual al 0,2%).

Deformación de fluencia: es la deformación sufrida por el material en el límite elástico o punto de fluencia.

Módulo de fluencia: es el módulo medido en la zona plástica del material, definido como el cociente entre el incremento que experimenta el material desde la tensión de fluencia hasta la tensión de rotura, dividido por la deformación que experimenta en este período (ductilidad).

No se ha realizado el ensayo en todas las series de composites debido a la complejidad del corte necesario en las planchas para poder ser realizado el ensayo: éstas han tenido que ser cortadas en la empresa AQUATALL de El Papiol mediante un sistema de corte por chorro de agua adaptado a este tipo de materiales, con la forma troquelada que ha servido para obtener resultados válidos en este ensayo. Anteriormente se habían realizado ensayos de tracción con muestras de composite cortadas de forma rectangular, pero debido a que las muestras rompían por la sujeción con las mordazas, no se obtuvieron resultados adecuados. Por eso, sobre la serie 1 se han hecho ensayos de flexión, con el objetivo de obtener parámetros mecánicos a falta de los datos obtenidos por tracción. Otra dificultad encontrada a la hora de realizar este ensayo fue colocar la estufa adecuada para poder hacerlos a una temperatura de 110°C. Una vez conseguido este objetivo, se han podido realizar ensayos de tracción a temperatura ambiente y a 110°C; en otras palabras, a una temperatura por debajo de la transición vítrea, y a otra por encima de Tg.

El proceso para realizar el ensayo es el siguiente: una vez obtenidas las planchas, se llevan a cortar a la empresa AQUATALL para obtener muestras con una forma de troquel (de unos 2 cm de longitud y 2 mm de anchura en su parte más estrecha), que se puedan sujetar de modo adecuado a las mordazas y rompan por la sección mínima de la muestra (la zona central).



F472-Imagen que muestra las planchas cortadas por la empresa AQUATALL.



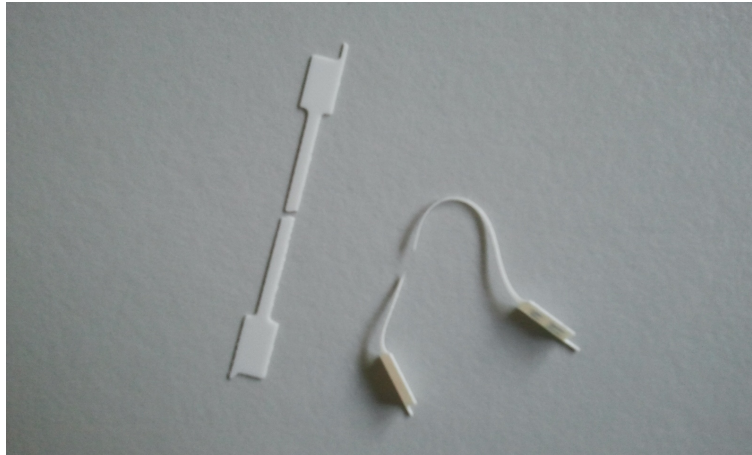
F473-Detalle de una muestra con forma troquelada.

Las muestras que se ensayan a temperatura ambiente (T_{amb}) se colocan directamente en la máquina, se sujetan, y se procede a realizar el ensayo y a registrar la curva fuerza-elongación, junto a los datos que se obtienen con el software adecuado.

Las condiciones del ensayo son las siguientes:

- Distancia entre mordazas: 2 cm.
- Velocidad de deformación: 10 mm/min.
- Pretensión: 2N.

Para las muestras que se ensayan a 110°C , éstas se colocan dentro de la estufa equilibrada previamente a esta temperatura durante dos horas como mínimo. Una vez colocadas las muestras dentro de la estufa, antes de la realización del ensayo se dejan transcurrir como mínimo diez minutos para que la probeta alcance esta temperatura. Una vez realizado el acondicionado de la estufa, se procede a realizar el ensayo y anotar los resultados obtenidos. Cabe tener en cuenta que las muestras quedan deformadas de manera distinta después del ensayo, según sea el tipo de rotura que haya sufrido: prácticamente no se deforma con rotura frágil (habitual a T_{amb}), o se deforma mucho con rotura dúctil (habitual a 110°C), tal y como se ve en la siguiente imagen.



F474-Detalles de dos muestras rotas en un ensayo de tracción: rotura frágil (izq) y rotura dúctil (der).

5. Resultados

Se ha efectuado el análisis estadístico de los resultados utilizando el programa StatGraphics, para analizar cada una de las respuestas relacionándolas con las variables de control (cantidad de partículas, dispersante, dirección, tamaño de partículas...). En cada uno de estos resultados se incluyen los efectos estimados, el análisis de la varianza y la ecuación de regresión ajustada para los datos.

A continuación se realiza una breve descripción de cada uno de estos análisis:

1) Los efectos estimados para cada variable muestran una tabla con cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error normal de cada uno de los efectos, el cual mide su error de muestreo.

Después de la tabla se observa un gráfico de Pareto estandarizado donde se trazan las estimaciones en orden decreciente de importancia.

2) En el análisis de la varianza para el efecto estudiado se obtendrá la tabla de ANOVA que divide la variabilidad de la variable que se estudia en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. También se prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental.

Los efectos que tienen los p-valores inferiores a 0,05 indican que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza. Dicho en otras palabras, aquellos efectos con p-valores inferiores a 0,05 son aquellos que son significativos para explicar la variabilidad del resultado obtenido. Se han eliminado los efectos no significativos para excluir aquellos que no son relevantes a la hora de comprender la variabilidad de los resultados obtenidos, es decir, los que tienen p-valores superiores a 0,05.

El valor estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica un determinado porcentaje de la variabilidad en el efecto estudiado. Este porcentaje indica qué proporción de la variabilidad es explicada por los factores más relevantes, mientras que el resto es considerado que es debido al azar (factores que también influyen pero que se desconocen).

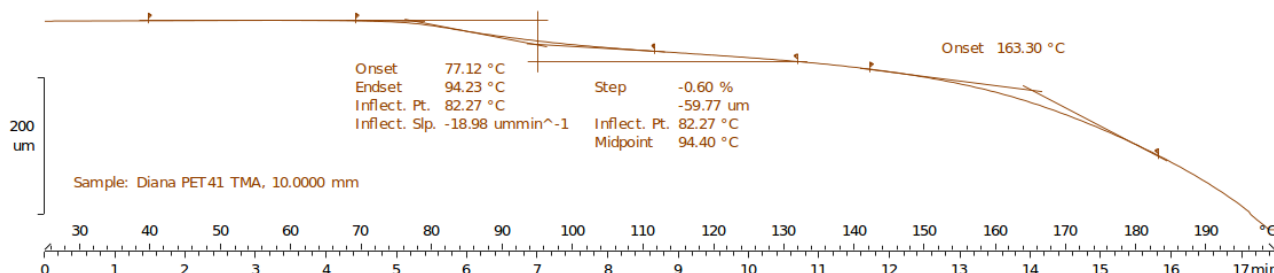
El valor estadístico R-cuadrado ajustado se usa para la comparación de números diferentes de variables independientes.

El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos.

3) La ecuación de regresión ajustada muestra la ecuación de la regresión que se ha ajustado a los datos, con los valores de las variables especificadas en sus unidades originales.

5.1. Resultados experimentales del Nanorutilo (Serie 1)

5.1.1. Influencia del nanorutilo en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva de desplazamiento



F5111-Curva genérica de desplazamiento en una lámina de PET sometida a ensayo de flexión en el TMA.

En el análisis TMA, al someter las láminas de PET a flexión bajo una carga periódica en un rango de temperaturas, se observa que la deformación de la lámina va aumentando con la temperatura. A partir de unos 70°C, se observa que la deformación aumenta de manera considerable con la temperatura. A continuación se estabiliza hasta alcanzar la zona de reblandecimiento (cuando se acerca a la temperatura de fusión), en que aumenta de manera progresiva. Sobre esta curva se han determinado los siguientes parámetros:

TD_{on}: la temperatura onset de la curva de desplazamiento. Esta temperatura es el punto en el que el dispositivo detecta el inicio de deformación en la lámina, después de superar un período en el que la lámina ha permanecido estable térmicamente. Esta temperatura está relacionada con el inicio de la transición vítrea.

TD_{end}: la temperatura endset de la curva de desplazamiento de la zona de transición vítrea. Es la temperatura en que la curva de desplazamiento vuelve a alcanzar una zona de estabilidad con el incremento de temperatura. Se puede relacionar con el fin de la transición vítrea, aunque no se descarta que pueda combinarse con fenómenos de reordenación estructural (cristalización fría).

TD_{inf}: temperatura del punto de inflexión de la curva de desplazamiento. En esta temperatura se produce la máxima variación de desplazamiento con la temperatura, donde hay una máxima movilidad de cadenas en la zona amorfa.

D_{inf}: medida de la pendiente de la curva de desplazamiento en TD_{inf}. Indica la máxima velocidad de desplazamiento de la lámina con la temperatura en la zona de máxima movilidad.

D: desplazamiento que se observa desde la temperatura inicial hasta la temperatura a la que se alcanza la máxima estabilidad térmica de la muestra después de superar la transición vítrea,

medida en el valor máximo de la curva de ángulo de desfase. Es una medida de estabilidad dimensional térmica de la muestra.

Tsoft: temperatura de reblandecimiento. Antes de alcanzar la temperatura de fusión, superada la transición vítrea, con el incremento de temperatura se alcanza una zona en la que se produce un aumento progresivo del desplazamiento, en el que se pone de manifiesto un inicio de reblandecimiento progresivo de la lámina de PET.

Ref	Bloque	NP	Disp	Direccion {0L 1T}	TDon [°C]	TDend [°C]	TDinf [°C]	Dinf [ummin ⁻¹]	D [um]	Tsoft [°C]
1.11	1	1	2	0	72,68	94,64	80,64	-44,72	-152,17	174,16
1.31	1	2	2	0	74,10	91,89	80,70	-45,64	-155,46	163,36
1.51	1	3	2	0	73,38	94,84	82,39	-46,66	-193,39	174,56
1.21	1	1	4	0	71,67	93,90	80,52	-49,29	-177,44	167,12
1.41	1	2	4	0	73,55	94,35	81,93	-55,00	-187,07	170,41
1.61	1	3	4	0	71,61	92,06	80,31	-18,43	-70,14	158,79
1.13	1	1	2	1	72,43	95,21	81,31	-37,79	-141,44	173,86
1.33	1	2	2	1	73,87	89,66	80,57	-45,16	-160,44	169,23
1.53	1	3	2	1	73,08	90,99	82,35	-33,56	-110,98	176,85
1.23	1	1	4	1	74,71	92,09	82,10	-65,64	-209,04	167,27
1.43	1	2	4	1	73,27	92,27	82,49	-56,35	-203,56	177,37
1.63	1	3	4	1	71,85	91,43	80,45	-16,54	-63,66	165,28
1.12	2	1	2	0	71,94	93,48	80,91	-41,87	-145,09	169,98
1.32	2	2	2	0	73,43	91,72	80,49	-43,45	-146,71	168,50
1.52	2	3	2	0	73,00	94,94	82,35	-50,15	-190,92	177,64
1.22	2	1	4	0	72,48	93,52	80,61	-59,18	-202,03	167,79
1.42	2	2	4	0	73,70	94,40	82,02	-67,54	-214,06	174,19
1.62	2	3	4	0	72,13	94,18	82,24	-19,77	-74,67	170,20
1.14	2	1	2	1	71,39	94,18	82,58	-39,91	-143,20	168,18
1.34	2	2	2	1	74,58	92,07	80,51	-28,18	-90,04	173,27
1.54	2	3	2	1	74,01	95,46	82,49	-58,93	-219,82	172,91
1.24	2	1	4	1	74,27	94,15	82,10	-66,80	-224,45	165,31
1.44	2	2	4	1	73,89	94,34	82,44	-58,56	-202,17	166,49
1.64	2	3	4	1	72,26	91,42	82,18	-14,61	-55,00	161,62

5.1.1.1. TDon (temperatura onset de la curva de desplazamiento)

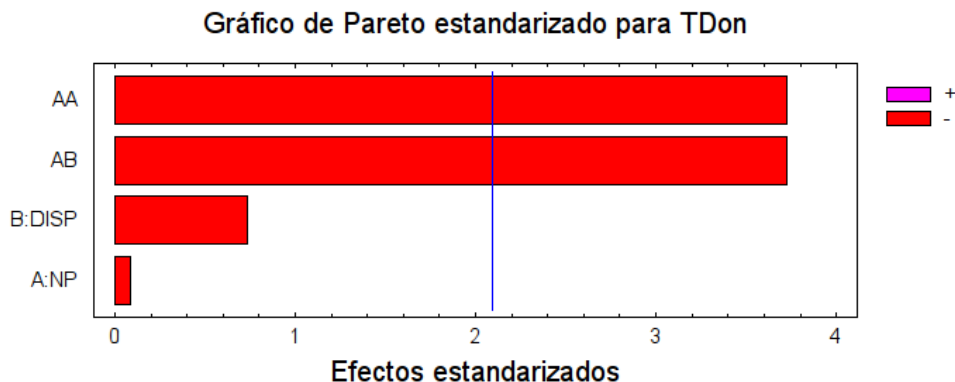
- Magnitud de los efectos estimados para TDon (°C)

```

-----
promedio = 73,80 +/- 0,24
A:NP      = -0,03 +/- 0,35
B:DISP    = -0,20 +/- 0,28
AA        = -2,23 +/- 0,60
AB        = -1,29 +/- 0,35
-----

```

Los errores estándar están basados en un error total con 19 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto

Se observa que los factores dominantes son el efecto cuadrático de la concentración de nanopartículas (AA) y la interacción de la concentración de nanopartículas con el la concentración de dispersante (AB). También se observa que la significación del efecto principal del dispersante (B) y de la componente lineal de la concentración de nanopartículas son no significativas, ya que no alcanzan la línea azul de significación mínima del 5%.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TDon

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	0,00390625	1	0,00390625	0,01	0,9290
B:DISP	0,260417	1	0,260417	0,54	0,4702
AA	6,66775	1	6,66775	13,90	0,0014
AB	6,64351	1	6,64351	13,85	0,0014
Error Total	9,11115	19	0,479534		

Total (corr.) 22,6867 23

R-cuadrado = 59,84%

Error Estándar de Est. = 0,69 °C

El análisis de la varianza divide las desviaciones cuadráticas observadas entre los puntos experimentales y la media global en dos partes:

1) La primera agrupa las desviaciones cuadráticas que pueden atribuirse a los factores controlados en el diseño experimental.

Según los niveles de estos factores, las variaciones que se atribuyen a cada uno de ellos contará con distintos números de grados de libertad. En nuestro caso, al trabajar con 3 niveles de concentración de nanopartículas, disponemos de 2 grados de libertad para estimar su efecto, de

manera que el primero mide la componente lineal del efecto de la concentración de partículas sobre la respuesta (A), y el segundo el efecto cuadrático (AA), de manera que nos permite estimar si pasamos por una zona de máximo o de mínimo. Al trabajar con dos niveles de dispersante, contamos únicamente con un grado de libertad para estimar el efecto de este factor (B). Gracias al diseño experimental utilizado, también se puede estimar la interacción AB entre concentración de partículas y dispersante que mide la diferencia de intensidad en el efecto del dispersante cuando se trabaja a concentración de nanopartículas baja y a concentración elevada de partículas.

2) La segunda agrupa las desviaciones cuadráticas que no pueden atribuirse a ninguno de los factores controlados por el diseño experimental, de manera que se considerarán manifestación del error total. Su número de grados de libertad contará con los grados de libertad del diseño ($n-1$, donde n es el número de experimentos), menos los grados de libertad consumidos por los factores del diseño experimental.

El cuadrado medio es la estimación de la varianza obtenida por el cociente entre la suma de cuadrados atribuida a cada término del análisis de la varianza y sus grados de libertad. El cuadrado medio del error total es la varianza del error experimental, con la que se comparan las demás estimaciones de las varianzas obtenidas a partir de los factores controlados. Si éstos no influyeran, sus cuadrados medios deberían ser similares al cuadrado medio del error total.

El valor de F-Ratio compara la varianza obtenida por un factor controlado en relación con la varianza del error experimental. Cuanto mayor sea, menor será la probabilidad de que el efecto de este factor tenga el mismo origen que el error experimental. Este nivel de probabilidad se indica en la columna de la derecha (P-valor), que es la probabilidad con que se puede mantener que el origen de este factor es el error experimental. La probabilidad de que el efecto cuadrático de A y la interacción AB sea debida al azar es únicamente de 0,14%, lo cual permite concluir que se trata de efectos muy significativos, distintos del error experimental.

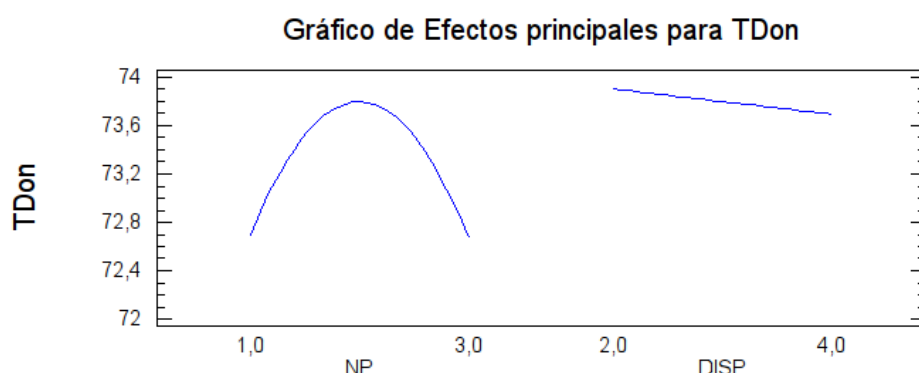
El efecto cuadrático de la concentración de nanopartículas y la interacción entre la concentración de nanopartículas y dispersante, significativas al 0,1%, y explican el 59,84% de la variación cuadrática de TDon respecto al valor de la media. Esto se observa en el valor de R-cuadrado, que incluye las desviaciones cuadráticas de las respuestas respecto a la media global que pueden atribuirse a los factores incluidos en el análisis de la varianza. El 40,16% de la variación no explicada por el modelo, que es complemento hasta el 100% de la variación total respecto al R-cuadrado, incluye los factores no controlados (heterogeneidad de la muestra, variaciones no controlables en el proceso de preparación de la placas, variabilidad en le proceso de medida de los resultados...). Este fenómeno también se puede ver analizando la suma de cuadrados de los efectos: la suma de cuadrados de efectos controlados incluidos en el modelo ($A+B+AA+AB$) con 4 grados de libertad alcanza 13,57 unidades, mientras que la parte no incluida en el modelo explica 9,11 unidades (error total) atribuibles a 19 grados de libertad.

La raíz cuadrado del cuadrado medio del error total coincide con el error estándar de la estimación (desviación típica atribuible al error experimental), conocida también como variación (propia) del fenómeno. Este cuadrado medio del error total es la varianza s^2 , y el error estándar de estimación es s .

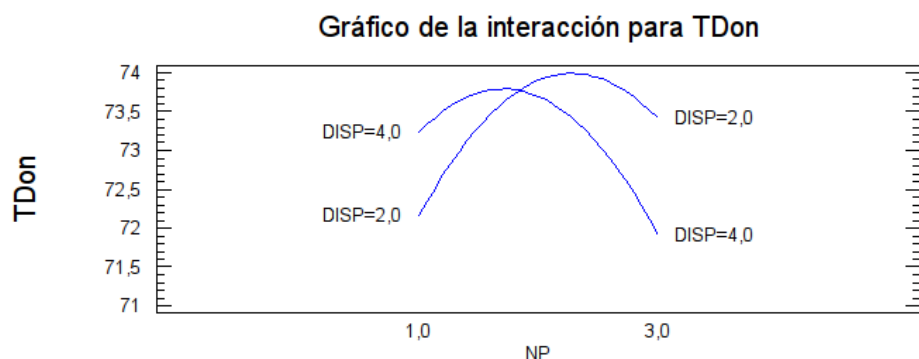
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TDon = 65,80 + 6,39*NP + 1,18*DISP - 1,12*NP^2 - 0,64*NP*DISP$$



Curva de respuesta de TDon para el valor medio de dispersante y nanopartícula.



Curva de respuesta de TDon en función de la concentración de nanopartículas para los niveles extremos de dispersante.

Se observa que en la temperatura onset de la curva de deformación se consigue un máximo para un nivel intermedio de nanopartículas, considerando un nivel medio de dispersante. El efecto del dispersante, que pareciera ser no significativo, en la segunda gráfica se observa la interacción con la concentración de nanopartículas. En la zona central las diferencias en TDon en función de la concentración de dispersante serían mínimas. Independientemente del dispersante, parece que

hay un nivel óptimo de nanopartículas que hacen la estructura del composite más estable térmicamente. En los extremos de la concentración de partículas, para baja concentración un aumento de dispersante mejora la distribución de las nanopartículas dentro del poliéster, mejorando la estabilidad térmica, mientras que en una concentración elevada la presencia del dispersante provoca el efecto contrario.

5.1.1.2. TDinf (punto de inflexión de la curva de desplazamiento)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.1.1.3. TDend (temperatura endset de la curva de desplazamiento)

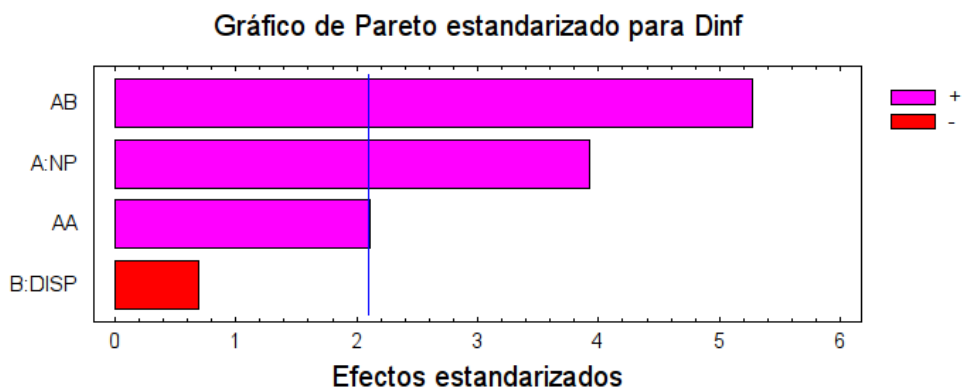
La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.1.1.4. Dinf (velocidad máxima de desplazamiento en función de la temperatura)

- Magnitud de los efectos estimados para Dinf ($\mu\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\times 10$)

```
-----
promedio = -49,99 +/- 3,29
A:NP      = 18,32  +/- 4,66
B:DISP    = -2,64  +/- 3,80
AA        = 16,99  +/- 8,07
AB        = 24,57  +/- 4,66
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 19 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa que los efectos dominantes son la concentración de nanopartículas (en sus componentes lineal y cuadrática) y la interacción de nanopartículas con el dispersante, como en el caso de la TDon. En este caso sí que aparece como significativa la componente lineal de la concentración de nanopartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Dinf

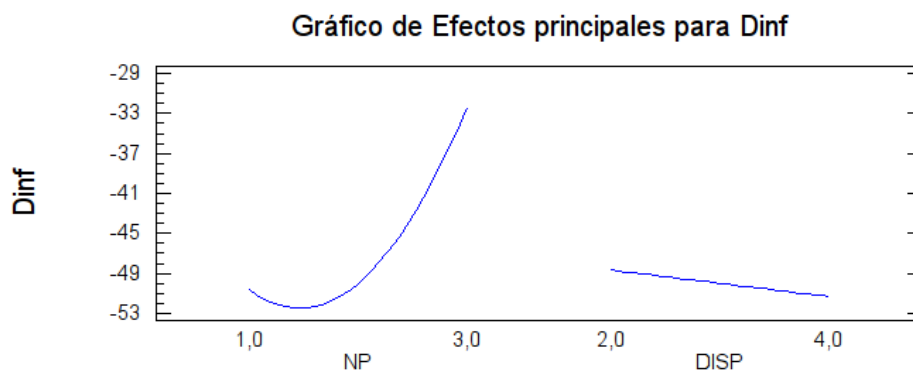
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	1342,31	1	1342,31	15,45	0,0009
B:DISP	41,844	1	41,844	0,48	0,4960
AA	384,824	1	384,824	4,43	0,0488
AB	2414,99	1	2414,99	27,80	0,0000
Error Total	1650,24	19	86,8548		
Total (corr.)	5834,2	23			
R-cuadrado = 71,71%					
Error Estándar de Est. = 9,32 $\mu\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\times 10$					

El valor de R-cuadrado alcanza el 71,71%, lo cual indica que la variabilidad del error experimental es inferior a la que se obtenía de la determinación de la Tdon. La probabilidad de que la concentración de nanopartículas sea debida al azar es del 0,09% para la componente lineal e inferior al 5% para la componente cuadrática. Para el caso de la interacción con el dispersante, la probabilidad de que sea debida al azar es del 0%.

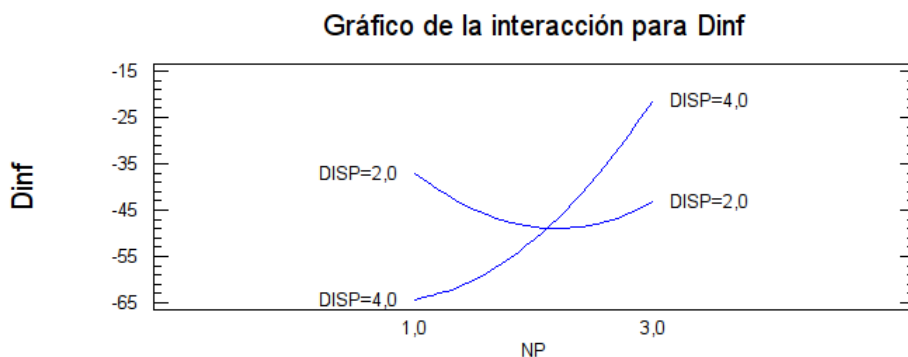
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Dinf} = 43,35 - 61,68 \cdot \text{NP} - 25,89 \cdot \text{DISP} + 8,49 \cdot \text{NP}^2 + 12,29 \cdot \text{NP} \cdot \text{DISP}$$



Curva de respuesta de Dinf para el valor medio de dispersante y nanopartícula.



Curva de respuesta de Dinf en función de la concentración de nanopartículas para los niveles extremos de dispersante.

Se observa que la máxima movilidad de las cadenas en la zona de la transición vítrea determinada en la curva de dilatación, viene afectada por la concentración de nanopartículas, y, fundamentalmente, por su interacción con la concentración de dispersante. Para una concentración baja de dispersante, el efecto de la concentración de las nanopartículas no es muy relevante, aunque pasa por un mínimo que coincidiría con la temperatura T_{Don} más elevada, de manera que a niveles bajos y a niveles altos de nanopartículas la movilidad sería inferior.

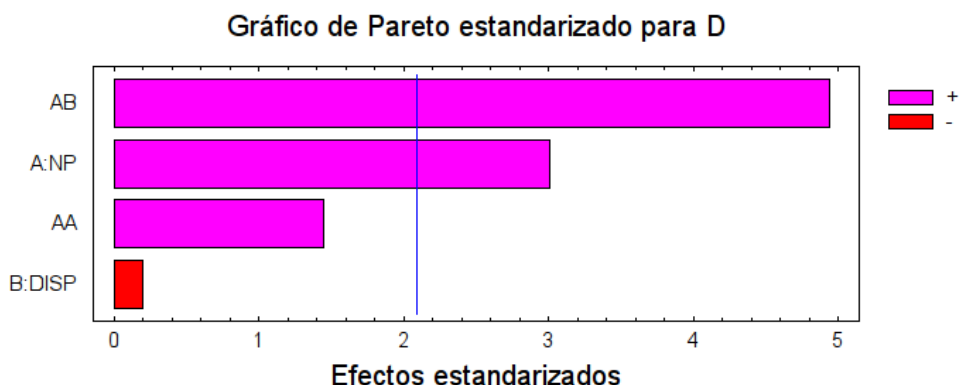
Para concentraciones elevadas de dispersante, la movilidad disminuye de manera acusada con la concentración de nanopartículas. Cuanto mayor es la concentración de nanopartículas en el PET, menor es su movilidad, de manera que la concentración elevada de dispersante garantizaría la distribución más homogénea de las nanopartículas en la matriz.

5.1.1.5. D (estabilidad dimensional térmica de la muestra)

- Magnitud de los efectos estimados para D (μm)

promedio = -169,94 \pm 12,22
A:NP = 52,04 \pm 17,28
B:DISP = -2,80 \pm 14,11
AA = 43,20 \pm 29,94
AB = 85,34 \pm 17,28

Los errores estándar están basados en un error total con 19 g.l.



Se observa que también la concentración de nanopartículas y la interacción con la concentración de dispersante son factores muy significativos en la explicación de la estabilidad dimensional térmica del material compuesto.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para D

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	10830,6	1	10830,6	9,06	0,0072
B:DISP	47,124	1	47,124	0,04	0,8447
AA	2488,03	1	2488,03	2,08	0,1653
AB	29130,0	1	29130,0	24,38	0,0001
Error Total	22704,2	19	1194,96		

Total (corr.)	65199,9	23			
R-cuadrado = 65,18%					
Error Estándar de Est. = 34,57 μm					

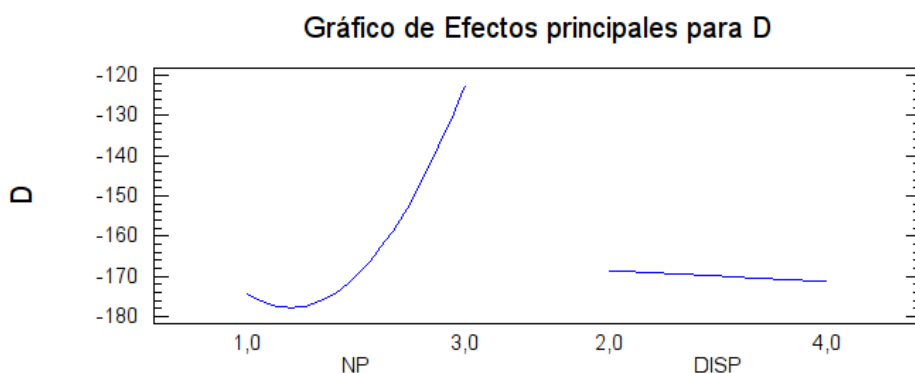
Las variables más significativas son la componente lineal de la concentración de las nanopartículas con una probabilidad del 0,72% de ser debida al azar, y la interacción con la

concentración de dispersante que presenta una probabilidad del 0,01% de ser debida al azar. En este modelo hemos conservado la componente cuadrática de la concentración de nanopartículas porque aunque no alcanzaba un nivel de significación relevante, su cuadrado medio supera el doble del que se corresponde con la varianza del error. En los dos parámetros anteriores de la curva de desplazamiento, la componente cuadrática había resultado significativa.

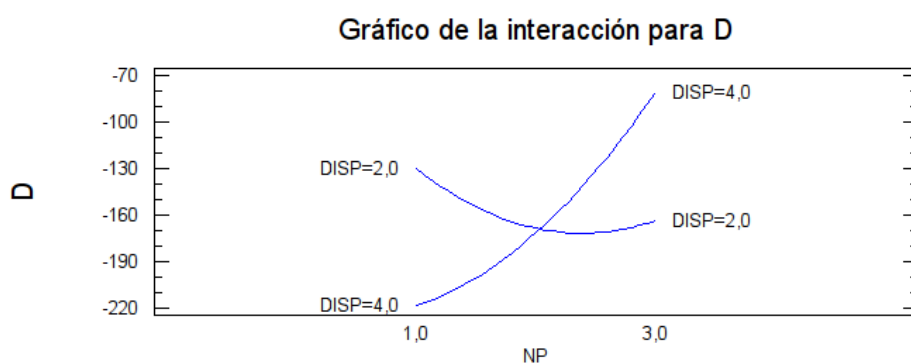
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$D = 124,637 - 188,384 \cdot NP - 86,7388 \cdot DISP + 21,5988 \cdot NP^2 + 42,6687 \cdot NP \cdot DISP$$



Curva de respuesta de D para el valor medio de dispersante y nanopartícula.



Curva de respuesta de D en función de la concentración de nanopartículas para los niveles extremos de dispersante.

La evolución de la estabilidad dimensional térmica D, con la concentración de nanopartículas y dispersante, es similar a la que se observa cuando se analiza la máxima movilidad de cadenas (Dinf). La máxima estabilidad se alcanza al nivel más elevado de nanopartículas, y debido a la interacción con la concentración de dispersante, esta situación se consigue con la concentración

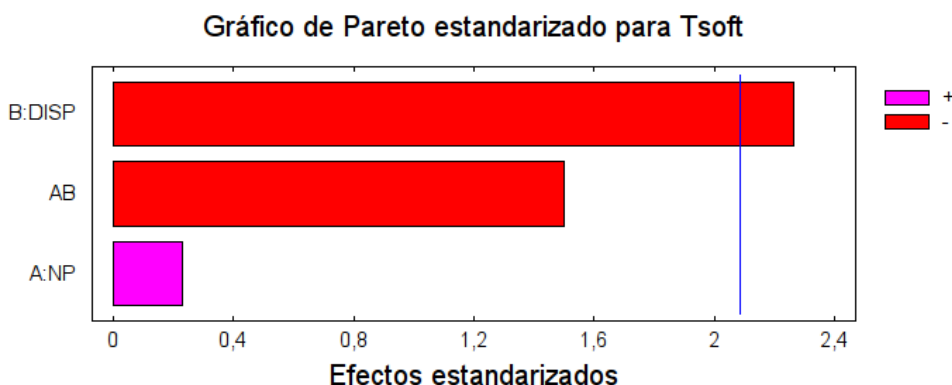
más elevada de dispersante (4%). La evolución de D para una concentración del dispersante al 2% es similar a la que se observa para Dinf pasando por un mínimo a niveles centrales de nanopartículas, y en cambio la evolución de la estabilidad dimensional térmica para la concentración de dispersante elevada crece de manera muy significativa con la presencia de las nanopartículas. La mayor estabilidad se consigue a la concentración más elevada de nanorutilo, con un 4% de dispersante.

5.1.1.6. Tsoft (temperatura de reblandecimiento previo a la fusión)

- Magnitud de los efectos estimados para Tsoft (°C)

```
-----
promedio = 169,76  +/- 0,93
A:NP      = 0,52    +/- 2,28
B:DISP    = -4,22   +/- 1,86
AB        = -3,42   +/- 2,28
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 20 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto

El único efecto significativo que resulta de este análisis sobre la temperatura de reblandecimiento se puede atribuir a la concentración de dispersante. La interacción tan significativa que se había observado en las otras respuestas con la concentración de nanopartículas no alcanza el nivel mínimo de significación para tenerla en cuenta. Tampoco se aprecia ningún efecto significativo de la concentración de nanopartículas en este parámetro.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tsoft

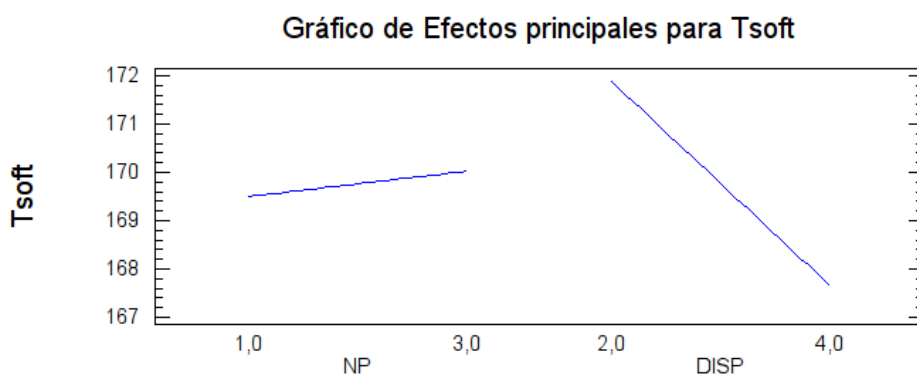
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	1,09202	1	1,09202	0,05	0,8212
B:DISP	106,935	1	106,935	5,13	0,0347
AB	46,854	1	46,854	2,25	0,1493
Error Total	416,677	20	20,8339		
Total (corr.)	571,558	23			
R-cuadrado = 27,10%					
Error Estándar de Est. = 4,56 °C					

La probabilidad de que el efecto de la concentración del dispersante sobre la temperatura de reblandecimiento medida en la curva de desplazamiento sea debida al azar es del 3,47%.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

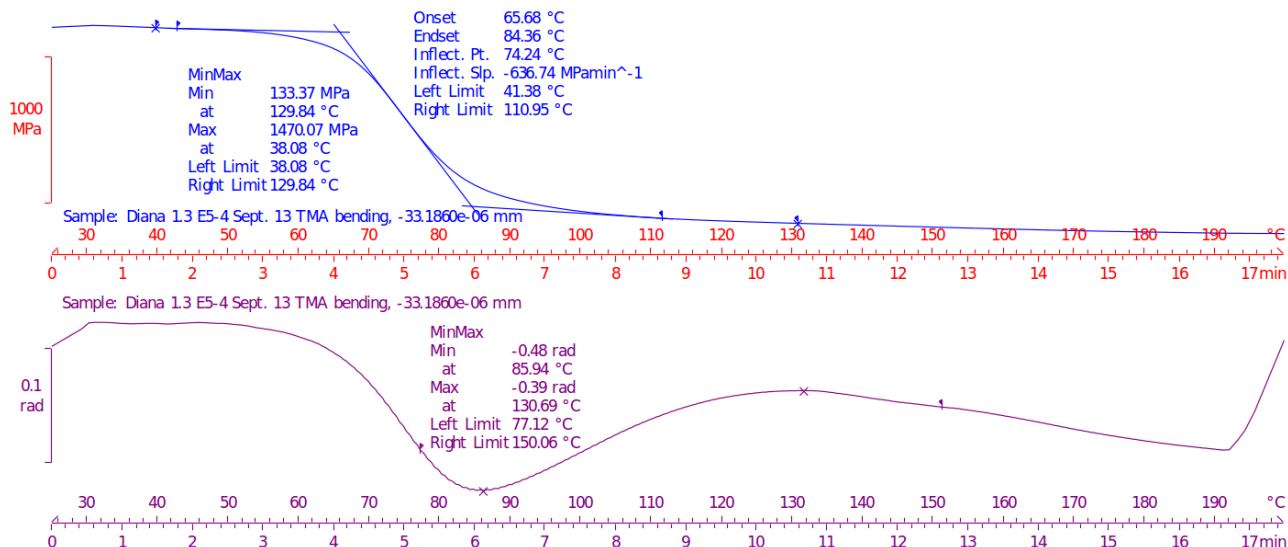
$$T_{soft} = 165,307 + 5,395 \cdot NP + 1,31167 \cdot DISP - 1,71125 \cdot NP \cdot DISP$$



Efecto de la concentración de las nanopartículas y dispersante para Tsoft.

Para la temperatura de reblandecimiento, el parámetro que la disminuye es la concentración de dispersante, de manera que actuaría como plastificante a estas temperaturas elevadas en las que el efecto de las nanopartículas ya no sería relevante. También se ha de tener en cuenta la gran variabilidad del error experimental que se observa en esta medida, que sería superior al 70%, de manera que los factores controlados explicarían cerca del 30% de la variabilidad, como se puede ver en el valor de R-cuadrado. Por lo tanto, la variabilidad de Tsoft hace de este parámetro un elemento de baja precisión para estimar la estabilidad térmica de este material compuesto.

5.1.2. Influencia del nanorutilo en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del Módulo de Young y del ángulo de desfase



F5121-Curvas genéricas de la componente real del Módulo de Young y del ángulo de desfase entre la componente real e imaginaria en una lámina de PET sometida a ensayo de flexión en el TMA.

En el ensayo de TMA la evolución de la componente real del módulo de Young manifiesta claramente la zona de transición vítrea, donde se aprecia una caída considerable de dicho módulo. Los parámetros que se obtienen de esta curva son los siguientes:

E_{max}: módulo de Young inicial que se considera a la temperatura de 40°C por debajo de la transición vítrea.

E_{min}: valor inferior del módulo de Young que se mide cuando la curva del ángulo de desfase después de superar la zona de transición vítrea alcanza un máximo que indica máxima estabilidad de la estructura del polímero antes de la zona de reblandecimiento.

T_{Eon}: temperatura onset de la caída del módulo de Young que puede considerarse inicio de la transición vítrea.

T_{Eend}: temperatura endset del módulo de Young que determina el final de la zona de transición vítrea.

T_{Einf}: temperatura del punto de inflexión de la caída del módulo de Young (velocidad máxima), que puede considerarse una medida fiable de la T_g.

E_{inf}: velocidad máxima de caída del módulo de Young, en Mpa/min.

De la comparación entre la componente real (E-storage) y la componente imaginaria (E-loss) del módulo de Young, se obtiene la curva del ángulo de desfase entre ambas componentes.

$T_{\phi min}$: el valor mínimo indica una máxima contribución de la zona amorfa (E-loss elevado) en relación con la zona cristalina. Aquí se da la máxima movilidad de cadenas. Permite determinar la T_g .

$T_{\phi max}$: el valor máximo de la curva del ángulo de desfase. Superado el valor mínimo, con el incremento de temperatura la contribución de la zona amorfa disminuye por reordenación de cadenas, alcanzando un máximo en la curva de desfase, que se toma como referencia para determinar la dilatación D de la curva de desplazamiento y el valor E_{min} .

Ref	Bloque	NP	Disp	Direccion {0L 1T}	E_{min} [MPa]	T_{Emin} [°C]	E_{max} [MPa]	T_{Emax} [°C]	T_{Eon} [°C]	T_{Eend} [°C]	T_{Einf} [°C]	E_{inf} [MPa \cdot min $^{-1}$]	$T_{\phi min}$ [°C]	$T_{\phi max}$ [°C]
1.11	1	1	2	0	193,29	135,41	1919,63	38,64	64,87	83,35	73,98	-763,10	87,22	136,36
1.31	1	2	2	0	141,77	129,93	1575,41	38,49	64,94	84,13	73,42	-669,53	85,13	130,79
1.51	1	3	2	0	223,25	151,58	2448,24	37,84	63,21	83,65	73,10	-901,04	86,02	150,51
1.21	1	1	4	0	205,06	136,87	2084,56	38,30	62,83	83,81	72,41	-759,93	85,13	137,79
1.41	1	2	4	0	171,90	140,00	1804,68	40,00	65,48	83,59	73,50	-735,32	86,51	140,54
1.61	1	3	4	0	237,71	132,79	2090,56	38,00	62,96	83,51	72,05	-714,16	85,74	132,63
1.13	1	1	2	1	224,59	135,70	2052,14	39,35	64,06	84,10	73,03	-786,79	85,76	135,66
1.33	1	2	2	1	148,29	132,02	1713,79	38,67	66,04	84,43	74,30	-709,59	85,17	132,86
1.53	1	3	2	1	227,67	133,72	2152,34	38,21	63,09	82,74	72,24	-823,74	85,98	133,69
1.23	1	1	4	1	148,39	131,94	1623,59	38,25	64,75	83,10	73,54	-691,34	85,65	132,77
1.43	1	2	4	1	186,41	138,82	1781,00	46,08	66,11	82,67	74,24	-787,84	85,12	138,73
1.63	1	3	4	1	225,47	131,77	2131,09	37,92	63,11	83,82	73,01	-688,54	85,89	130,66
1.12	2	1	2	0	177,71	135,46	1783,67	38,68	63,78	84,70	73,76	-684,27	86,53	136,41
1.32	2	2	2	0	127,71	131,93	1433,47	38,97	65,03	84,30	74,25	-582,15	85,08	131,78
1.52	2	3	2	0	175,64	141,67	1850,29	37,85	63,46	84,11	73,10	-691,89	85,98	140,57
1.22	2	1	4	0	193,86	133,79	1991,88	38,38	62,72	83,38	72,33	-738,17	85,05	134,75
1.42	2	2	4	0	193,96	133,78	1992,28	38,39	65,09	84,30	73,42	-824,89	85,60	135,72
1.62	2	3	4	0	246,93	132,76	2233,69	37,95	61,39	83,16	72,01	-737,46	85,86	132,60
1.14	2	1	2	1	211,53	128,12	1891,85	38,25	63,20	82,69	71,44	-671,40	85,21	129,00
1.34	2	2	2	1	133,37	129,84	1470,07	38,08	65,68	84,36	74,24	-636,74	85,94	130,69
1.54	2	3	2	1	201,53	133,79	2159,47	38,03	63,77	82,45	73,06	-844,25	85,94	134,67
1.24	2	1	4	1	177,57	131,93	1929,45	38,24	64,43	83,94	73,52	-800,48	85,65	132,76
1.44	2	2	4	1	217,69	135,77	2319,08	38,38	65,68	83,96	74,20	-940,75	86,06	135,72
1.64	2	3	4	1	245,64	130,68	2075,40	37,79	63,55	83,52	72,93	-671,71	85,80	130,59

5.1.2.1. $\Delta E_{TMA} = (E_{max} - E_{min}) / E_{min}$: caída del módulo de Young en el ensayo de TMA.

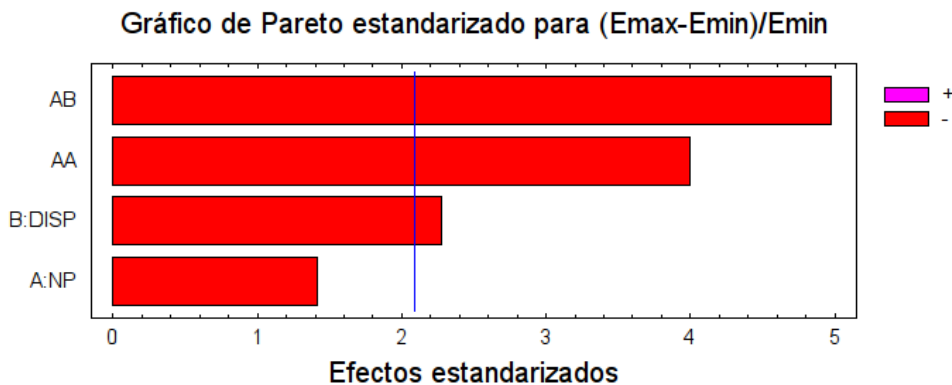
- Magnitud de los efectos estimados para $(E_{max} - E_{min}) / E_{min}$

```

-----
promedio = 9,74    +/- 0,18
A:NP      = -0,36  +/- 0,25
B:DISP    = -0,47  +/- 0,21
AA        = -1,76  +/- 0,44
AB        = -1,27  +/- 0,25
-----

```

Los errores estándar están basados en un error total con 19 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el gráfico de Pareto.

Se observa que todos los factores son significativos en la caída del módulo de Young, que está relacionada con la presencia de la parte amorfa del material compuesto. El efecto más relevante es el de la interacción entre nanopartículas y dispersante.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para ΔE_{TMA}

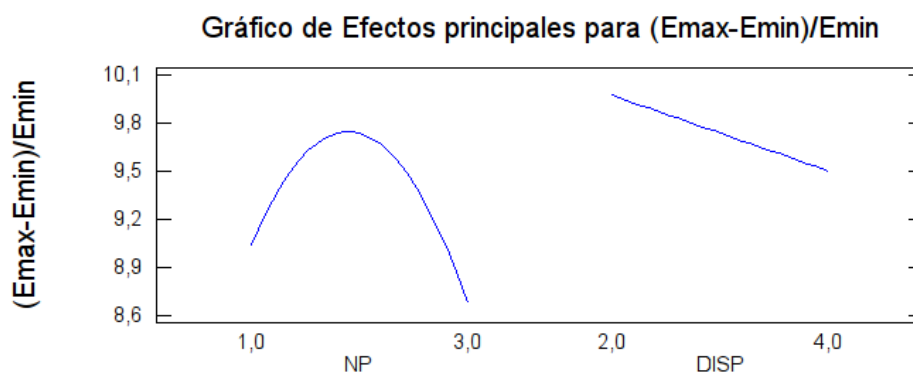
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	0,520455	1	0,520455	2,01	0,1724
B:DISP	1,33929	1	1,33929	5,17	0,0347
AA	4,12975	1	4,12975	15,95	0,0008
AB	6,41022	1	6,41022	24,76	0,0001
Error Total	4,91835	19	0,25886		
<hr/>					
Total (corr.)	17,3181	23			
R-cuadrado = 71,60%					
Error Estándar de Est. = 0,51					

Se observan efectos muy significativos, en particular el que se refiere a la interacción AB y el efecto cuadrático de A, con niveles de significación del 0,01% y 0,08%, respectivamente, mientras que el nivel de significación del dispersante es del 3,5%. La caída del módulo que se observa en el análisis Tma viene explicada por estas variables en más de un 70%, lo cual supone un nivel aceptable de precisión para este tipo de ensayos.

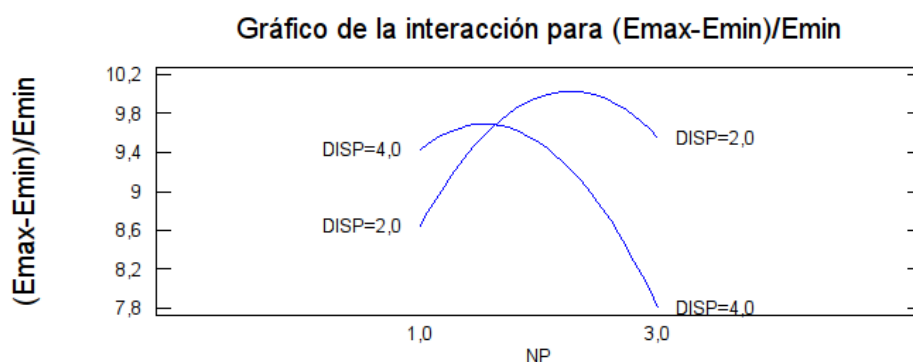
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\Delta E_{TMA} = 3,49 + 5,24 \cdot NP + 1,03 \cdot DISP - 0,88 \cdot NP^2 - 0,63 \cdot NP \cdot DISP$$



Curva de respuesta de ΔE_{TMA} para el valor medio de dispersante y nanopartícula.



Efecto de la concentración de las nanopartículas y dispersante para ΔE_{TMA} .

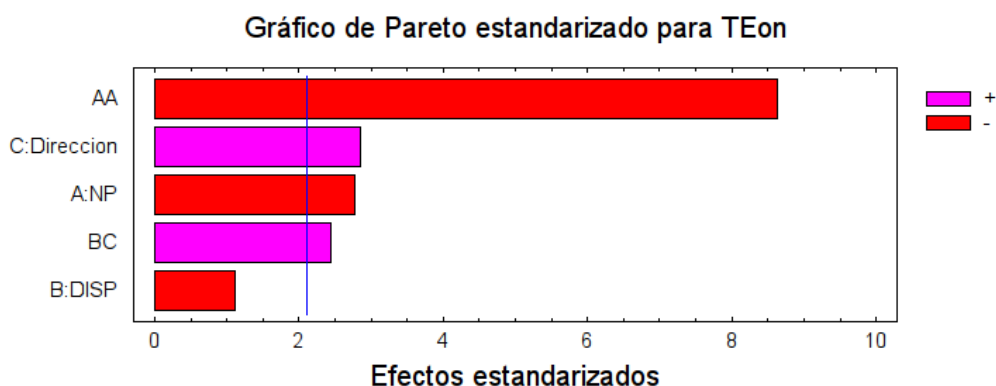
Se observa, en los efectos principales significativos, la importancia de la concentración de nanopartículas y dispersante en la caída del módulo de Young. La menor caída del módulo de Young, que correspondería a mayores estabilidades estructurales, se darían para los niveles más elevados de nanopartículas y de dispersante. Si se atiende a la interacción entre estas dos variables, se observa que para una concentración baja de nanopartículas, la adición de dispersante puede actuar como plastificante, aumentando la caída del módulo de Young, mientras que para el nivel más elevado de nanopartículas, la adición de dispersante debe facilitar la distribución de nanopartículas en el interior del poliéster, disminuyendo de manera considerable la caída en el módulo de Young. Para este caso, la mayor estabilidad se daría para un 3% de nanopartículas y un 4% de dispersante.

5.1.2.2. TEon (temperatura onset del módulo de Young)

- Magnitud de los efectos estimados para TEon (°C)

promedio	=	65,51	+/-	0,19
A:NP	=	-0,76	+/-	0,28
B:DISP	=	-0,25	+/-	0,22
C:Direccion	=	0,64	+/-	0,22
AA	=	-4,12	+/-	0,48
BC	=	0,55	+/-	0,22

Los errores estándar están basados en un error total con 18 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

En esta variable se observa una clara significación de la concentración de nanopartículas en la temperatura de inicio del módulo de Young, en sus componentes lineal y cuadrática, pero también es sensible al efecto de la dirección de la lámina sometida a ensayo, debido al proceso de compresión en la plancha para la formación de la misma, que puede ser longitudinal (0) o transversal (1).

- Significación de los efectos.

Análisis de la Varianza para TEon

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	2,32563	1	2,32563	7,68	0,0126
B:DISP	0,382538	1	0,382538	1,26	0,2759
C:Direccion	2,47684	1	2,47684	8,18	0,0104
AA	22,5776	1	22,5776	74,54	0,0000
BC	1,8205	1	1,8205	6,01	0,0247
Error Total	5,45226	18	0,302903		

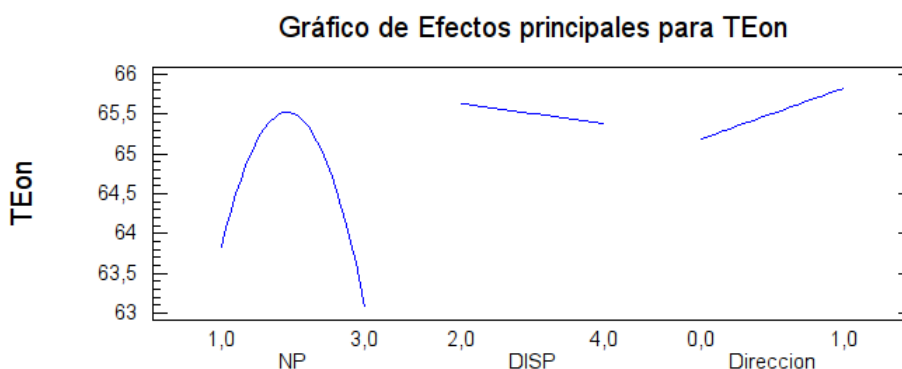
Total (corr.) 35,0354 23
 R-cuadrado = 84,44%
 Error Estándar de Est. = 0,55 °C

El nivel de la explicación atribuible a los factores controlados es del 84,44%. Esto indica que el error experimental es inferior en relación con otros parámetros examinados hasta ahora. Los niveles de significación para la componente lineal y cuadrática de la concentración de partículas son del 1,26% y del 0%, respectivamente, mientras que el efecto de la dirección es significativo al 1,04%, y la interacción entre dispersante y dirección lo es al 2,47%.

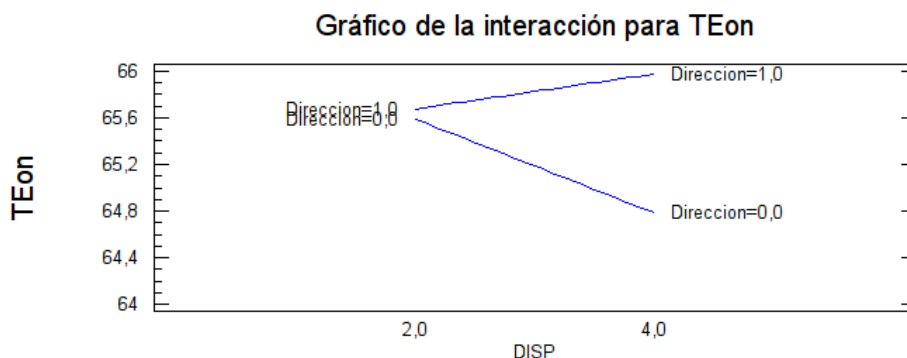
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TEon = 58,92 + 7,85*NP - 0,40*DISP - 1,01*Direccion - 2,06*NP^2 + 0,55*DISP*Direccion$$



Curva de respuesta de TEon en función de las nanopartículas, dispersante y dirección para los valores medios de las restantes variables.



Efecto sobre TEon de la concentración del dispersante y la dirección para el valor medio de nanopartículas.

La influencia de la concentración de nanopartículas sobre TEon es análoga a la que se ha observado para TDon, que a un nivel medio de nanopartícula se conseguía una mayor estabilidad térmica en la zona amorfa. Los dos parámetros marcan el inicio de la zona de transición vítrea, uno por variación dimensional, y el otro por la caída del módulo de Young. El efecto del dispersante es poco significativo, no obstante la influencia de la dirección se detecta en este parámetro, siendo las muestras ensayadas en dirección transversal algo más estables térmicamente.

La dirección presenta una interacción significativa para la concentración de dispersante. En dirección transversal la concentración de dispersante apenas afecta al inicio de la transición vítrea, mientras que en dirección longitudinal un aumento en la concentración de dispersante hace disminuir dicha estabilidad.

5.1.2.3. TEend (temperatura de fin de la caída del módulo de Young)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

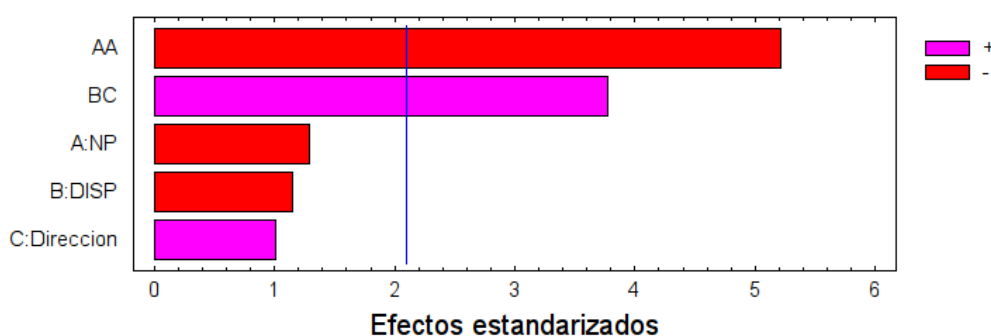
5.1.2.4. TEinf (temperatura del punto de inflexión en la caída del módulo de Young)

- Magnitud de los efectos estimados para TEinf (°C)

promedio	=	73,95	+/-	0,17
A:NP	=	-0,31	+/-	0,24
B:DISP	=	-0,23	+/-	0,20
C:Direccion	=	0,20	+/-	0,20
AA	=	-2,20	+/-	0,42
BC	=	0,75	+/-	0,20

Los errores estándar están basados en un error total con 18 g.l.

Gráfico de Pareto estandarizado para TEinf



Magnitud de los efectos representados en el gráfico de Pareto.

Se observa que los únicos efectos significativos son la componente cuadrática de la concentración de nanopartículas y la interacción entre dispersante y dirección que ya se había observado en TEon. Los efectos simples se mantienen a causa de la interacción.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TEinf

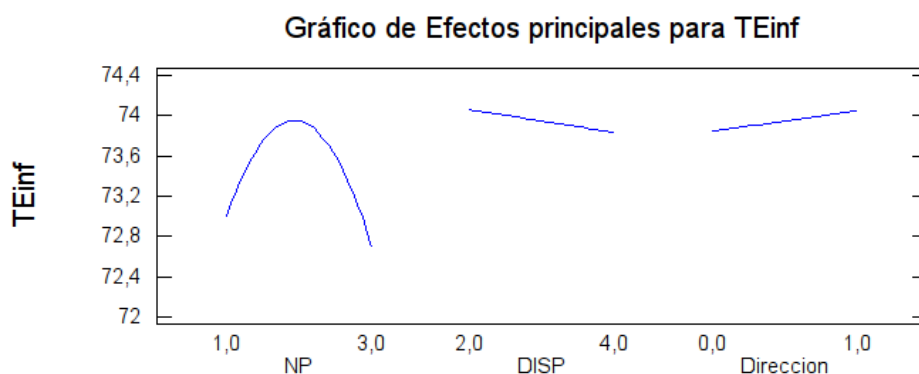
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	0,393756	1	0,393756	1,65	0,2152
B:DISP	0,3174	1	0,3174	1,33	0,2639
C:Direccion	0,244017	1	0,244017	1,02	0,3253
AA	6,47535	1	6,47535	27,14	0,0001
BC	3,39002	1	3,39002	14,21	0,0014
Error Total	4,29499	18	0,238611		
Total (corr.)	15,1155	23			
R-cuadrado = 71,59%					
Error Estándar de Est. = 0,49 °C					

El nivel de significación tanto de la componente cuadrática de la concentración de nanopartículas como de la interacción entre dispersante y dirección, es superior al 1%.

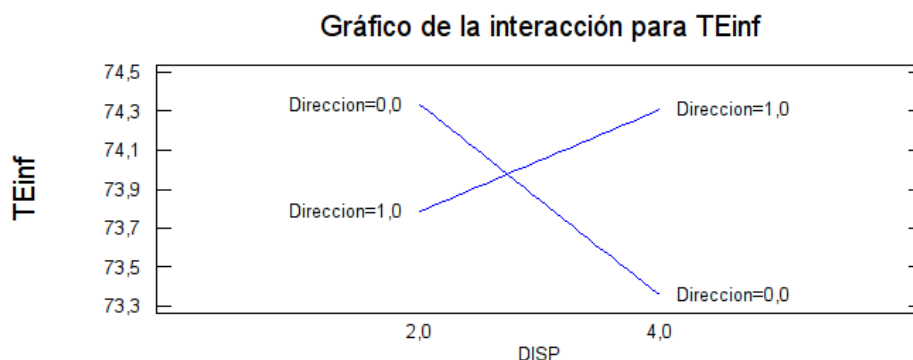
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TE_{inf} = 71,22 + 4,25 \cdot NP - 0,49 \cdot DISP - 2,05 \cdot Direccion - 1,10 \cdot NP^2 + 0,75 \cdot DISP \cdot Direccion$$



Curva de respuesta de TEinf en función de las nanopartículas, dispersante y dirección para los valores medios de las restantes variables.



Efecto sobre TEinf de la concentración del dispersante y la dirección para el valor medio de nanopartículas.

El efecto de la concentración de nanopartículas sigue la misma tónica que la que se observa para los parámetros TDon y TEon, que marcan el inicio de la transición vítrea. TEinf es una de las temperaturas que puede tomarse como Tg, de manera que también la zona amorfa presenta una mayor estabilidad para un nivel de concentración de nanopartículas del 2%, cualquiera que sea la concentración de dispersante y la dirección de ensayo. La interacción significativa entre concentración de dispersante y dirección presenta el mismo patrón de comportamiento que la que se ha observado para TEon, de manera que para la dirección longitudinal la concentración de dispersante haría disminuir de manera significativa TEinf, mientras que en este caso la dirección transversal favorecería el incremento de la estabilidad.

5.1.2.5. Einf (punto de inflexión de la curva del módulo de Young)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.1.2.6. Tymin (temperatura a la que se encuentra el ángulo mínimo de desfase)

Tymin es la temperatura a la cual se da el máximo desfase entre la fuerza aplicada y la deformación inducida en la muestra, donde la contribución de la fase amorfa en forma de energía disipada es máxima en relación a la energía elástica almacenada por la muestra. En esta zona la viscoelasticidad de la muestra es máxima.

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

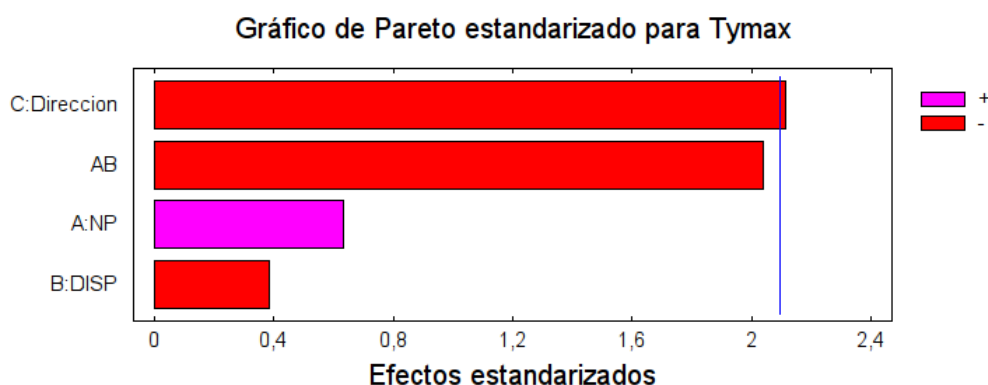
5.1.2.7. Tymax (temperatura del ángulo máximo de desfase del módulo de Young)

Tymax es la temperatura a la cual la fuerza aplicada y la deformación inducida vuelven a estar en fase, dado que la disipación de energía en la fase amorfa vuelve a ser mínima, en relación con la energía elástica almacenada por la muestra. En esta zona el comportamiento viscoelástico de la muestra es mínimo, similar a su comportamiento en estado vítreo.

- Magnitud de los efectos estimados para Tymax

```
-----
promedio      = 134,93   +/- 0,84
A:NP          = 1,30    +/- 2,06
B:DISP        = -0,64   +/- 1,68
C:Direccion   = -3,55   +/- 1,68
AB            = -4,20   +/- 2,06
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 19 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observan dos efectos con significación alrededor del 5%: el primero se refiere al efecto de la dirección y el segundo a la interacción entre la concentración de nanopartículas y el dispersante.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tymax

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	6,78602	1	6,78602	0,40	0,5346
B:DISP	2,4897	1	2,4897	0,15	0,7059
C:Direccion	75,7926	1	75,7926	4,47	0,0480
AB	70,56	1	70,56	4,16	0,0556
Error Total	322,315	19	16,9639		

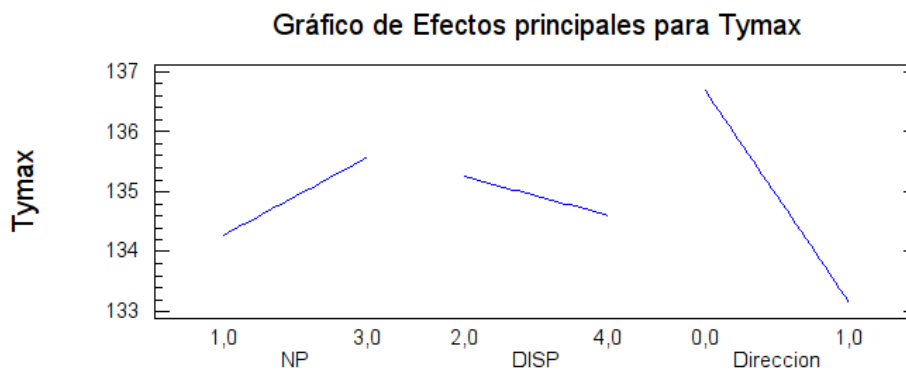
Total (corr.) 477,943 23
R-cuadrado = 32,56%
Error Estándar de Est. = 4,12 °C

El nivel de explicación aportado por los factores incluidos en el modelo es relativamente bajo (32,6%), lo cual indica que la aportación de los efectos no controlados (error experimental) es considerable. No obstante, este nivel bajo de explicación se puede atribuir a la dirección y a la interacción entre partículas y dispersante que presentan una probabilidad de ser consideradas como manifestación del error experimental de aproximadamente el 5%.

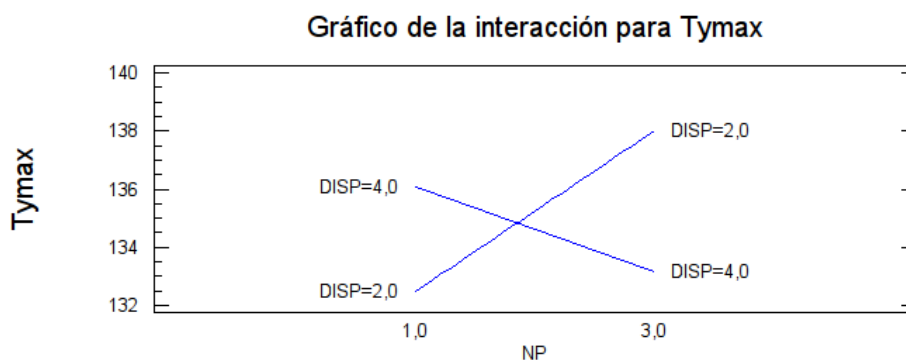
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$T_{\max} = 123,77 + 6,95 \cdot NP + 3,88 \cdot DISP - 3,55 \cdot \text{Dirección} - 2,10 \cdot NP \cdot DISP$$



Curva de respuesta de T_{max} en función de las nanopartículas, dispersante y dirección para los valores medios de las restantes variables.

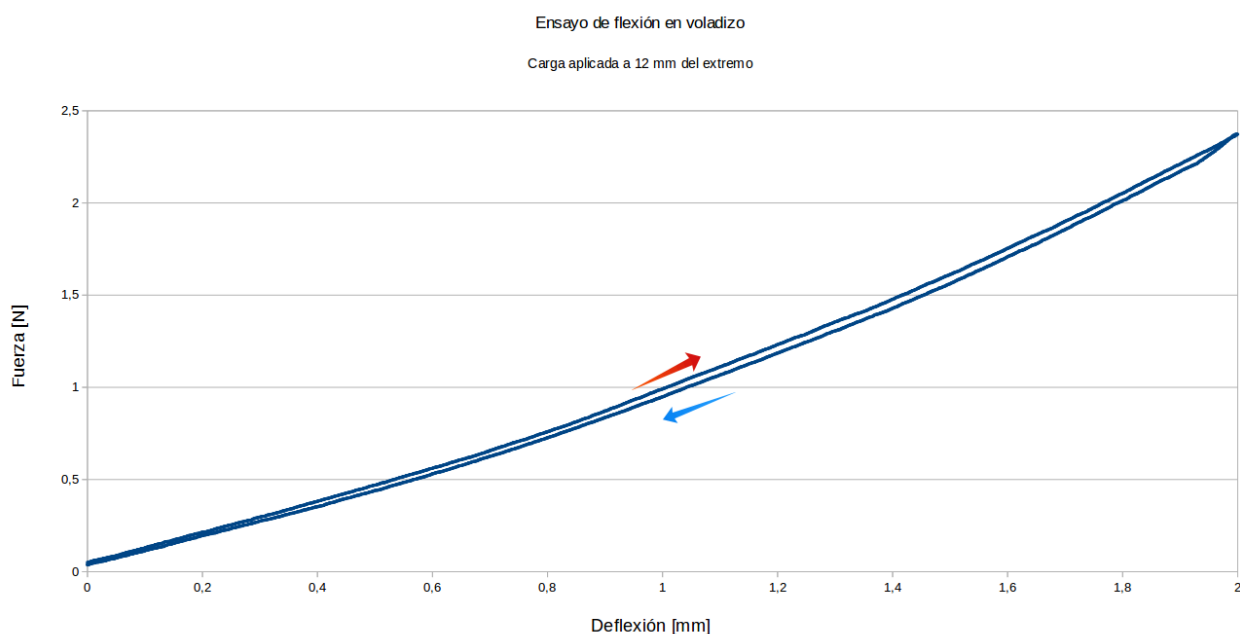


Curva de respuesta de T_{max} en función de la concentración de nanopartículas para los niveles extremos de dispersante.

En la primera gráfica se aprecia la magnitud del efecto de la dirección, de manera que cuando la muestra se somete a flexión en sentido longitudinal, la Tymax en que se consigue una nueva reordenación estructural del material compuesto es algo superior a la que se consigue en sentido transversal, poniendo de manifiesto que hay un efecto de direccionalidad en la distribución de las nanopartículas dentro del material composite.

En relación con la interacción que se observa entre nanopartícula y dispersante, se aprecia que para una concentración baja de dispersante, la concentración de nanopartículas aumenta esta temperatura, de manera que la configuración más estable del material compuesto después de la transición vítrea se alcanza a temperaturas más elevadas. Esto podría relacionarse con los impedimentos estéricos (agregaciones de nanopartículas) que impedirían la formación de cristales más perfectos a temperaturas más bajas. En el caso de una concentración de dispersante elevada, el incremento en la concentración de nanopartículas favorece el descenso en la Tymax, de manera que las nanopartículas homogéneamente dispersas dentro del polímero, favorecen la formación de núcleos de cristalización y la formación de cristales más perfectos a temperaturas más bajas.

5.1.3. Influencia del nanorutilo en el comportamiento mecánico de los composites de PET: ensayo de flexión en voladizo a temperatura ambiente



F5131-Curva genérica de un ensayo de flexión en voladizo sobre una lámina de Pet con nanopartículas.

En este ensayo se ha determinado el módulo de flexión en voladizo y la recuperación del trabajo de flexión después del ensayo. El primero es una medida de la rigidez del material a flexión, y el segundo una medida de las características elásticas a temperatura ambiente.

Ref.	Bloque	Dirección	%Disp	%NP	Mflex [Mpa]	Erec [%]
PET11L01	1	0	2	1	5085,79	98,21
PET13L01	1	0	2	2	5917,10	97,65
PET15L01	1	0	2	3	4886,46	97,85
PET12L01	1	0	4	1	4945,16	97,34
PET14L01	1	0	4	2	6984,35	81,43
PET16L01	1	0	4	3	3143,69	96,76
PET11T01	1	1	2	1	3995,25	95,70
PET13T01	1	1	2	2	4685,47	97,21
PET15T01	1	1	2	3	5305,07	97,58
PET12T01	1	1	4	1	4399,03	98,62
PET14T01	1	1	4	2	3476,73	96,85
PET16T01	1	1	4	3	4109,15	19,31
PET11L02	2	0	2	1	5228,40	97,94
PET13L02	2	0	2	2	7384,32	97,87
PET15L02	2	0	2	3	5128,40	97,49
PET12L02	2	0	4	1	5838,56	98,30
PET14L02	2	0	4	2	8907,15	97,28
PET16L02	2	0	4	3	3253,43	96,19
PET11T02	2	1	2	1	4347,31	96,16
PET13T02	2	1	2	2	4636,74	97,58
PET15T02	2	1	2	3	4733,02	97,66
PET12T02	2	1	4	1	5153,70	97,26
PET14T02	2	1	4	2	3571,18	98,48
PET16T02	2	1	4	3	4183,66	0,46

0L 1T

Ref.	Bloque	Dirección	%Disp	%NP	Mflex [Mpa]	Erec [%]
PET11L03	3	0	2	1	5842,58	96,88
PET13L03	3	0	2	2	6072,97	98,30
PET15L03	3	0	2	3	4772,45	98,02
PET12L03	3	0	4	1	6307,33	98,40
PET14L03	3	0	4	2	7862,92	97,09
PET16L03	3	0	4	3	4010,43	96,43
PET11T03	3	1	2	1	3693,24	96,47
PET13T03	3	1	2	2	4234,74	97,61
PET15T03	3	1	2	3	4734,77	97,88
PET12T03	3	1	4	1	5412,80	97,54
PET14T03	3	1	4	2	3684,96	98,24
PET11L04	4	0	2	1	5020,40	96,24
PET13L04	4	0	2	2	6631,59	97,57
PET15L04	4	0	2	3	4901,53	98,05
PET12L04	4	0	4	1	5681,76	97,44
PET14L04	4	0	4	2	7980,55	96,19
PET16L04	4	0	4	3	3701,57	95,63
PET11T04	4	1	2	1	4435,89	96,72
PET13T04	4	1	2	2	5567,56	97,21
PET15T04	4	1	2	3	4893,12	98,09
PET12T04	4	1	4	1	4976,67	97,63
PET14T04	4	1	4	2	3564,90	97,12

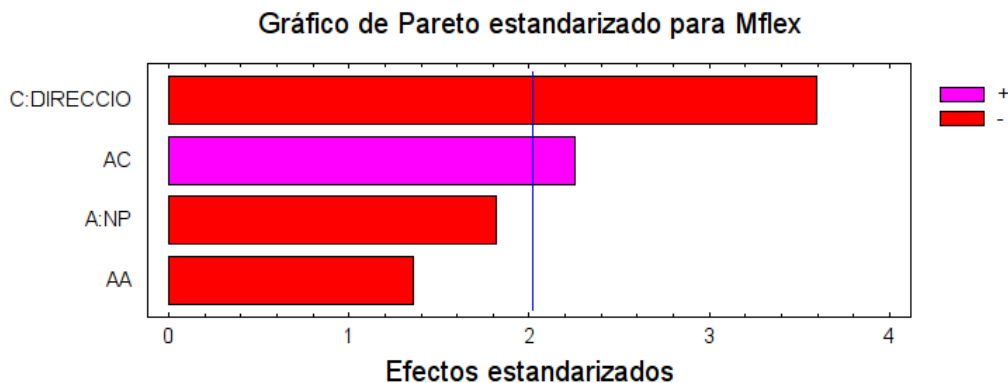
0L 1T

5.1.3.1. Mflex (módulo de flexión determinado por ensayo de flexión)

- Magnitud de los efectos estimados para Mflex (MPa)

```
-----
promedio   = 5356,37  +/- 276,84
A:NP       = -700,27  +/- 385,43
C:DIRECCIO = -1138,48 +/- 316,53
AA         = -913,80  +/- 674,28
AC         = 868,16   +/- 385,43
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 41 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el gráfico de Pareto.

Se observa que la dirección y la interacción nanopartículas y dirección son los dos efectos más significativos en este ensayo.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Mflex

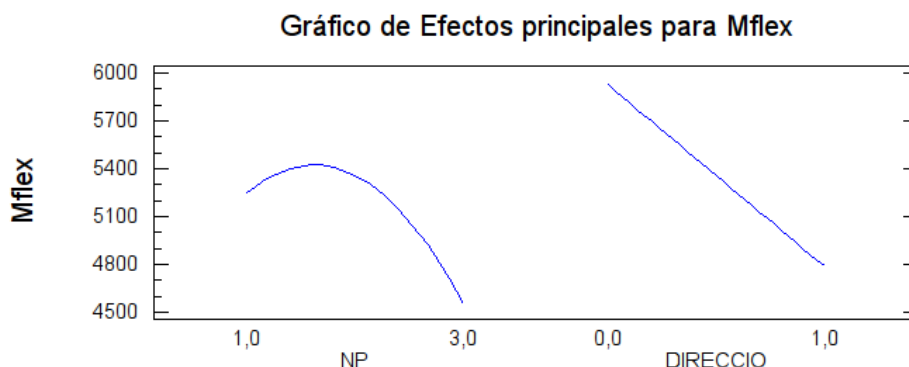
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	3,78922E6	1	3,78922E6	3,30	0,0766
C:DIRECCION	1,48506E7	1	1,48506E7	12,94	0,0009
AA	2,10829E6	1	2,10829E6	1,84	0,1828
AC	5,82398E6	1	5,82398E6	5,07	0,0297
Error Total	4,70645E7	41	1,14792E6		
<hr/>					
Total (corr.)	7,43034E7	45			
R-cuadrado = 36,66%					
Error Estándar de Est. = 1071,41 MPa					

Aunque el nivel de explicación de los factores incluidos en el modelo no es excesivamente elevado (37%), a causa de la multiplicidad de factores que influyen en los resultados y que se incluyen en las variables del error total, aparece un efecto muy significativo (0,09%) que puede atribuirse a la dirección, y una interacción entre nanopartículas y dirección con un nivel de significación apreciable (2,97%). En ambos casos se pone de manifiesto el efecto de la direccionalidad en el comportamiento a la flexión.

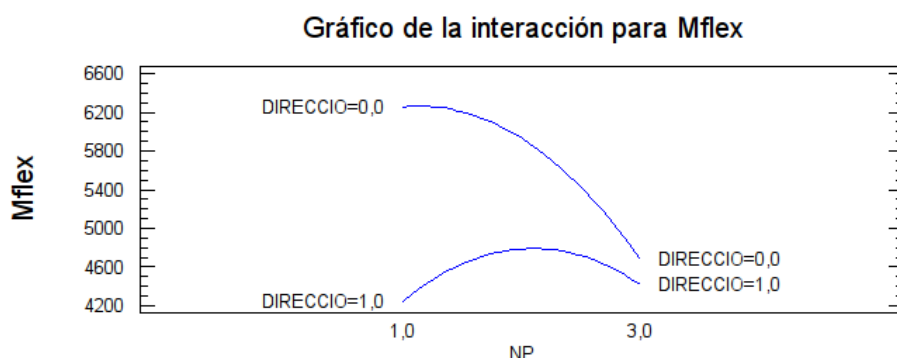
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$Mflex = 5666,45 + 1043,38 \cdot NP - 2874,81 \cdot Dirección - 456,90 \cdot NP^2 + 868,16 \cdot NP \cdot Dirección$$



Curva de respuesta de Mflex para el valor medio de la dirección y las nanopartículas.



Curva de respuesta de Mflex en función de la concentración de nanopartículas para los dos niveles de dirección.

En la primera gráfica se aprecia el efecto significativo de la dirección sobre el módulo de flexión, de manera que es más elevado en sentido longitudinal. La ligera significación de la concentración de nanopartículas que se aprecia en esta gráfica, puede documentarse de manera más precisa en el gráfico de interacción. En este gráfico se observa la no influencia de la concentración de partículas cuando el módulo de flexión se mide en dirección transversal, mientras que un incremento de la concentración de partículas en sentido longitudinal provoca una disminución del módulo de flexión, posiblemente a causa de la formación de aglomeraciones de nanopartículas que dificultarían la formación de cristales. A temperatura ambiente no se aprecia el efecto del dispersante en este parámetro, porque posiblemente queda enmascarado dentro del error total.

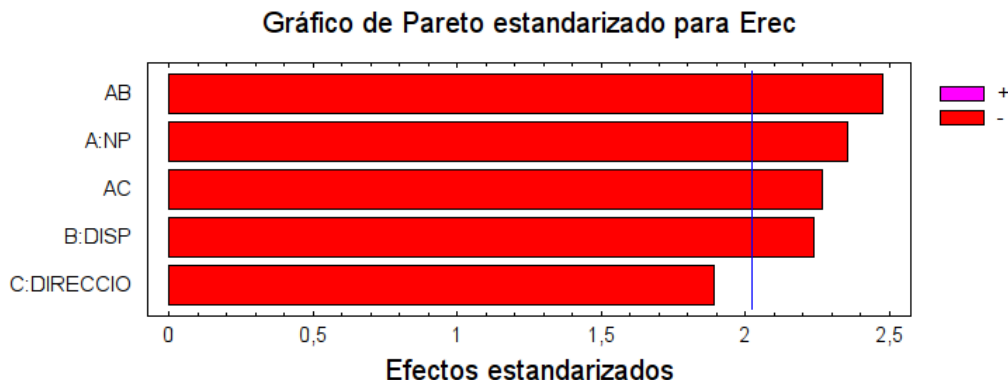
5.1.3.2. Erec (energía recuperada por la muestra en el ensayo de flexión)

- Magnitud de los efectos estimados para Erec (%)

Caracterización de láminas de materiales compuestos de polietilentereftalato con partículas cerámicas.

promedio = 92,37 +/- 2,29
 A:NP = -13,13 +/- 5,58
 B:DISP = -10,26 +/- 4,58
 C:DIRECCIO = -8,67 +/- 4,58
 AB = -13,81 +/- 5,58
 AC = -12,64 +/- 5,58

Los errores estándar están basados en un error total con 40 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa que para esta variable todos los factores del diseño experimental presentan una influencia significativa en la respuesta: las concentraciones de nanopartículas y dispersante, como efectos principales, y las interacciones nanopartícula x dispersante y nanopartícula x dirección. También la dirección presenta una cierta significación (6,58%).

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Erec

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	1330,32	1	1330,32	5,54	0,0235
B:DISP	1201,66	1	1201,66	5,01	0,0309
C:DIRECCIO	858,747	1	858,747	3,58	0,0658
AB	1470,91	1	1470,91	6,13	0,0176
AC	1232,14	1	1232,14	5,13	0,0289
Error Total	9599,3	40	239,983		
Total (corr.)	14969,2	45			
R-cuadrado = 35,87%					
Error Estándar de Est. = 15,49					

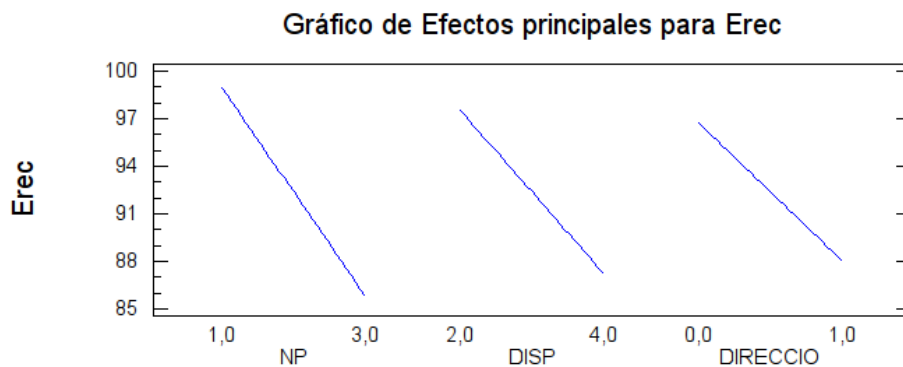
El nivel de explicación en la energía recuperada no es muy elevado (36%), si bien el número de ensayos que se han efectuado es considerable (46), y los efectos que aparecen tienen un nivel de significación aceptables (inferiores al 5%). El número elevado de ensayos permite que los efectos

no controlados incluidos en el error experimental pueda manifestarse con 40 grados de libertad, de manera que todos los errores inherentes a la heterogeneidad de preparación de planchas, corte de las probetas, y métodos de ensayo, puedan manifestarse a través de este parámetro. Al tener más grados de libertad se consigue que la determinación de la significación de los efectos es más potente.

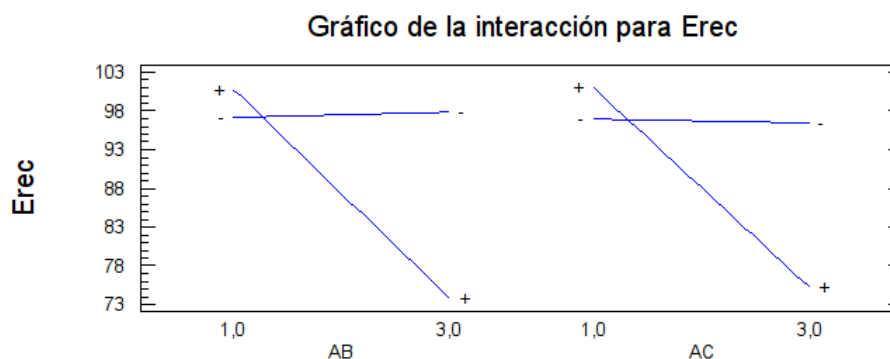
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$E_{rec} = 71,16 + 20,47 \cdot NP + 8,68 \cdot DISP + 16,61 \cdot Dirección - 6,90 \cdot NP \cdot DISP - 12,64 \cdot NP \cdot Dirección$$



Curvas de respuesta de Erec en función de nanopartículas, dispersante y dirección para el valor medio de las restantes variables.

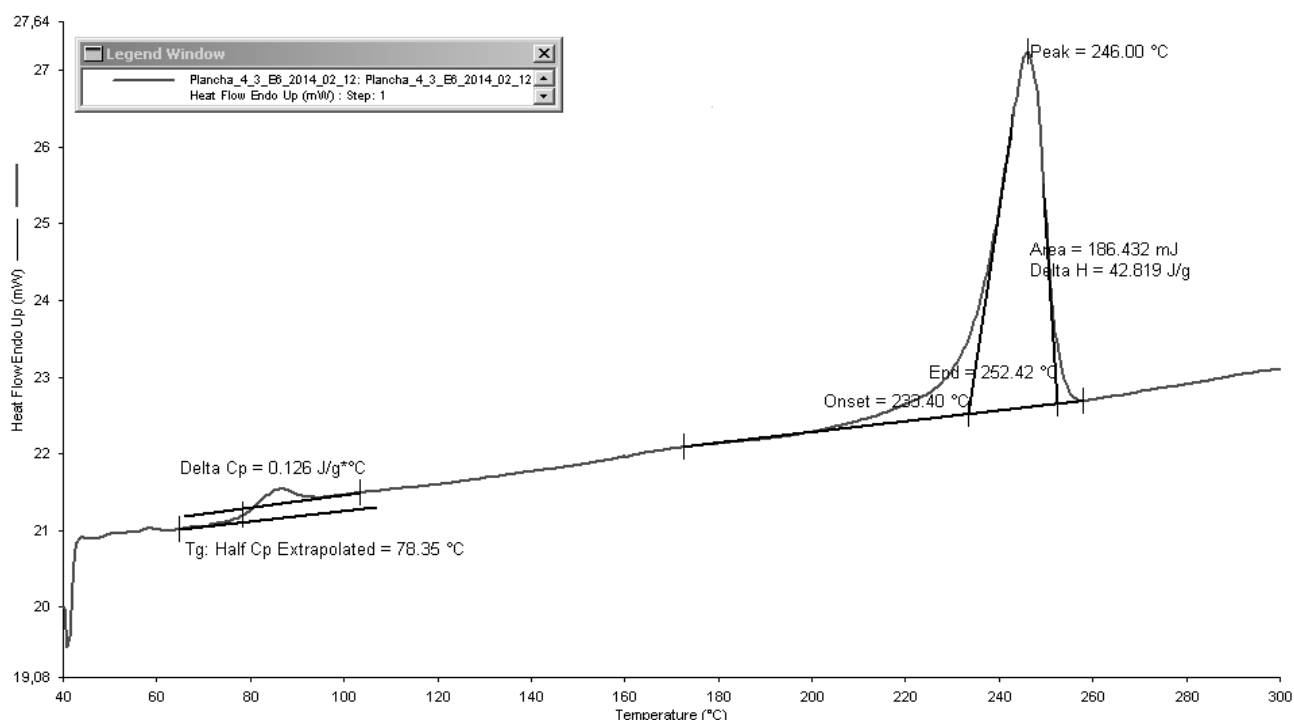


Curva de respuesta de Erec en función de las interacciones entre partículas y dispersante (izquierda), y entre nanopartículas y dirección (derecha).

En la primera gráfica se observa el efecto de la concentración de nanopartículas sobre las características elásticas a flexión de las láminas de composites. Un incremento en la concentración provoca una disminución de la elasticidad de las láminas. En la segunda gráfica el

efecto negativo de la concentración de las partículas en la elasticidad se puede atribuir claramente a las preparaciones en las que la concentración de dispersante es más elevada. En relación a la dirección, también se observa que la concentración de nanopartículas cuando los ensayos se realizan en sentido transversal hacen disminuir la energía de recuperación, mientras que en sentido longitudinal no tiene ninguna influencia en la recuperación elástica. Globalmente, pueden indicarse el efecto negativo de la concentración de dispersante en las características elásticas, que podrían indicar un cierto papel de plastificante en la estructura, y la influencia de la direccionalidad en estas características.

5.1.4. Influencia del nanorutilo en el comportamiento térmico de los composites de PET: ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)



F5141-Curva genérica de un ensayo de DSC de poliéster con nanopartículas.

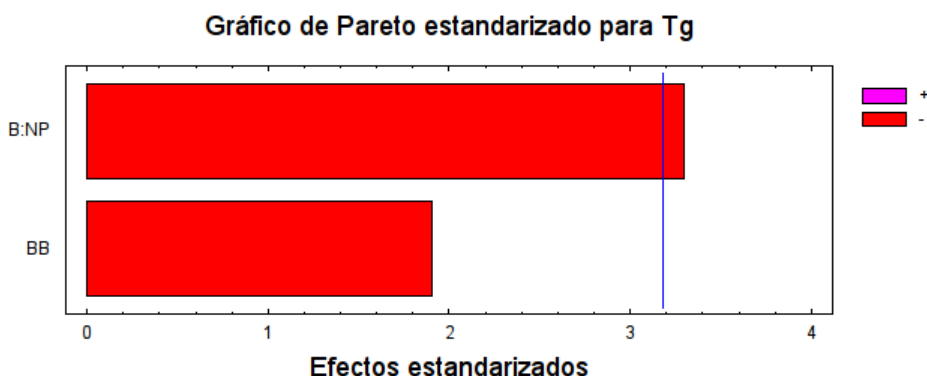
	NP	Disp	Tg	Tf	ΔH	%PET	X
1.1	1	2	76,3	247,3	40,84	0,97	35,80
1.2	1	4	76,6	246,7	41,90	0,95	37,50
1.3	2	2	76,6	245,7	36,25	0,96	32,11
1.4	2	4	76,3	246,3	39,09	0,94	35,36
1.5	3	2	74,7	246,3	41,62	0,95	37,25
1.6	3	4	72,7	246	40,50	0,93	37,03

5.1.4.1. Tg (temperatura de transición vítrea determinada por ensayo de DSC)

- Magnitud de los efectos estimados para Tg (°C)

 promedio = 76,45 +/- 0,59
 B:NP = -2,75 +/- 0,83
 BB = -2,75 +/- 1,45

Los errores estándar están basados en un error total con 3 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa que la única variable que influye en la temperatura de transición vítrea determinada por DSC es la concentración de nanopartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tg

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
B:NP	7,5625	1	7,5625	10,86	0,0459
BB	2,52083	1	2,52083	3,62	0,1533
Error Total	2,09	3	0,696667		

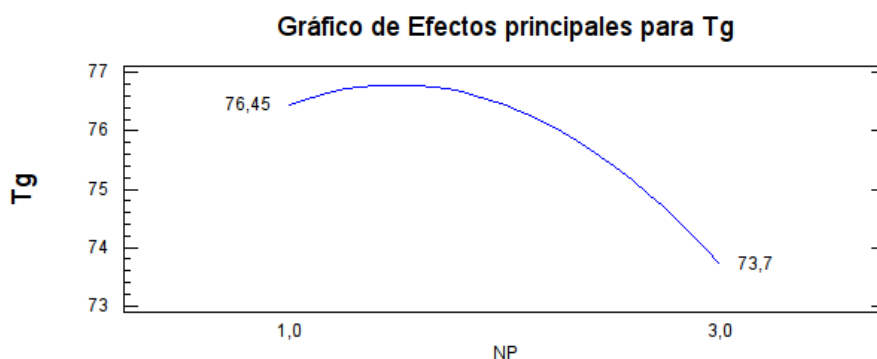
Total (corr.)	12,1733	5			
R-cuadrado = 82,83%					
Error Estándar de Est. = 0,83 °C					

El nivel de explicación elevado (83%) puede atribuirse a la concentración de nanopartículas significativa al 5%.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

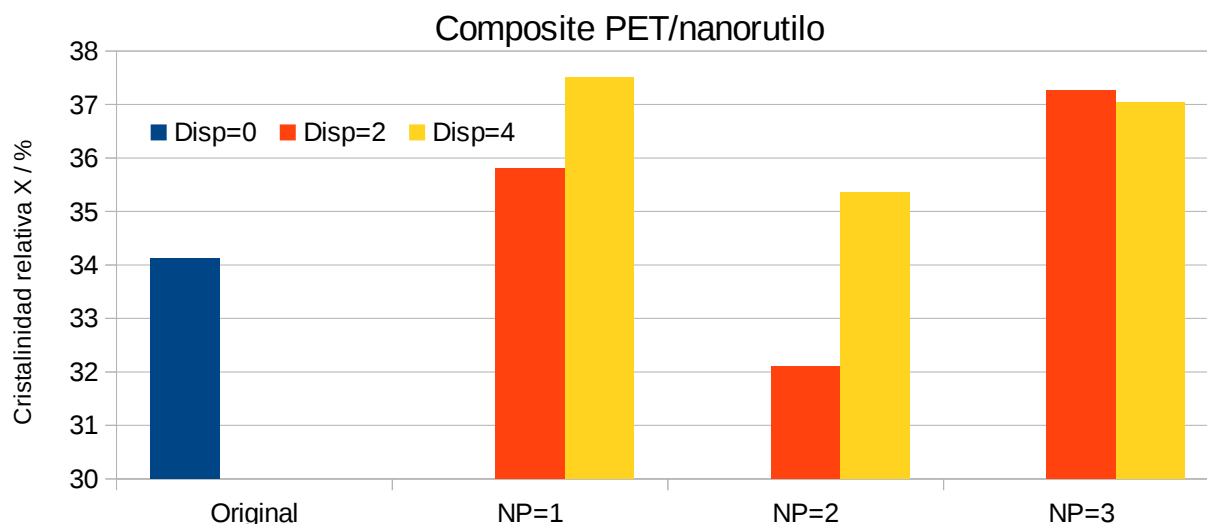
$$T_g = 73,7 + 4,125 \cdot NP - 1,375 \cdot NP^2$$



Curva de respuesta de T_g en función de la concentración de nanopartículas.

La T_g del poliéster sin nanopartículas es de 77,6°C. Por tanto, en esta gráfica puede apreciarse la disminución de la T_g a causa de la inclusión de nanopartículas para formar los composites. Una mayor concentración de nanopartículas favorece de manera significativa la disminución de este parámetro, de manera que puede relacionarse con una mayor movilidad de la zona amorfa a causa de la inclusión del nanorutilo. Los valores de la temperatura de pico de fusión, tanto del material sin nanopartículas, como de los materiales compuestos formados a partir de poliéster, se encuentran entre 246°C y 247°C, no apreciándose ningún efecto significativo de la concentración de partículas y dispersante en este parámetro.

En relación con la cristalinidad, los composites de nanopartículas presentan niveles de cristalinidad más elevados que las de la matriz polimérica, si bien no pueden asignarse efectos significativos a la variación de la concentración de las nanopartículas y de dispersante en la cristalinidad (la cristalinidad de la matriz pura es de 34,08%, mientras que la cristalinidad de los composites puede incrementarse hasta un 37,6%).



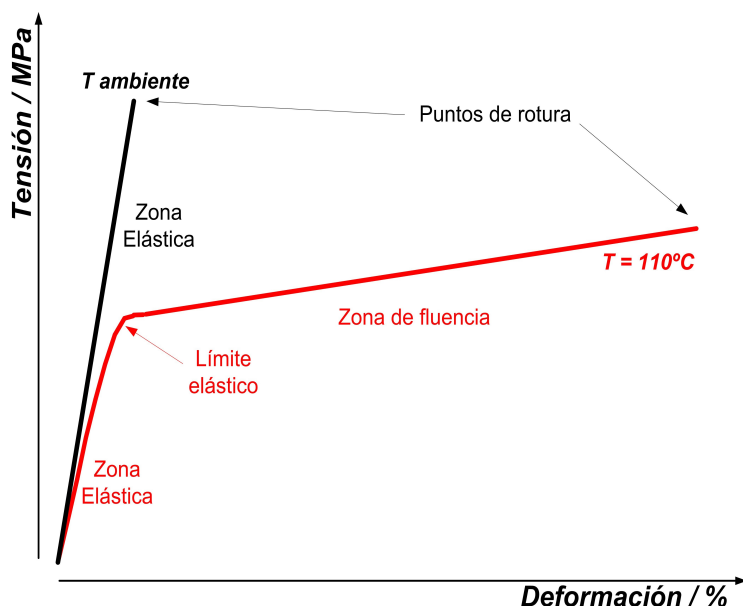
Evolución de la cristalinidad relativa del PET reforzado con nanorutilo, en función de la concentración de nanopartículas y dispersante.

La cristalinidad relativa del polímero original se encuentra alrededor del 34%, determinada por medio de la entalpía de fusión proporcionada por el DSC. Prácticamente en todos los casos, los polímeros con nanopartículas de rutilo, presentan una cristalinidad superior a la original. Cuando se incluyen unas concentraciones de 2% de nanopartículas se observan los menores niveles de cristalinidad. Para un 3% de nanopartículas, las diferencias que se atribuyen a las diferentes concentraciones de dispersante son mínimas, alcanzándose niveles de cristalinidad superiores al 37%. Para el 1% de nanopartículas, la influencia de la concentración de dispersante es relevante, proporcionando diferencias en los niveles de cristalinidad de alrededor de un 1,5%.

5.2. Resultados experimentales del Microrutilo (Serie 2)

5.2.1. Influencia del microrutilo en el comportamiento mecánico de los composites de PET: parámetros del ensayo de tracción

Como se ha visto en el apartado de métodos, el ensayo de tracción caracteriza el material sometido a este tipo de esfuerzos, y su respuesta depende de la temperatura de ensayo. Si ésta está por debajo de la transición vítrea, el comportamiento es de un material perfectamente elástico hasta la rotura. Por encima de la transición vítrea, aparece el punto de fluencia en el límite elástico, a partir del cual la deformación que experimenta se debe básicamente al desplazamiento entre cadenas, alcanzando niveles de deformación muy elevados hasta llegar a la rotura.



F5211-Curva teórica del ensayo de tracción a temperatura ambiente y a 110°C.

Las láminas preparadas con el 3% de partículas presentaron un nivel de fragilidad muy elevado, de manera que fue imposible efectuar la preparación adecuada de las probetas para los ensayos de tracción.

Ref.	Bloque	NP	Disp	Dirección	T [0_Amb 1_110]	Carga máx. [N]	Tensión máx. [Mpa]	Def. Máx. [%]	Mód. Young [Mpa]	Erotura [mJ]	Tensión flu [Mpa]	Def. Fluencia [%]	Mod. Refuerzo [Mpa]
PET2.11	1	1	2	0	1	31,88	37,07	374,79	293,89	1633,10	17,82	11,29	5,30
PET2.31	1	2	2	0	1	19,99	31,24	274,17	315,97	831,05	18,14	9,75	4,95
PET2.21	1	1	4	0	1	25,66	28,51	232,84	315,55	1001,41	19,29	11,33	4,16
PET2.41	1	2	4	0	1	0,01	0,01	0,14	12,32	0,00	0,00	0,00	7,14
PET2.15	1	1	2	1	1	34,73	34,73	375,18	260,37	1796,58	16,22	11,09	5,08
PET2.35	1	2	2	1	1	20,01	25,02	246,06	252,57	811,07	16,33	11,31	3,70
PET2.25	1	1	4	1	1	27,35	29,10	274,52	304,07	1108,48	16,47	9,60	4,77
PET2.45	1	2	4	1	1	23,41	31,64	274,73	322,08	999,99	19,42	10,22	4,62
PET2.12	2	1	2	0	1	26,98	30,65	285,52	295,26	1214,38	18,01	11,02	4,60
PET2.32	2	2	2	0	1	15,00	21,44	125,73	297,03	375,80	17,51	11,14	3,43
PET2.22	2	1	4	0	1	24,28	25,83	208,79	298,53	815,88	19,05	11,37	3,43
PET2.42	2	2	4	0	1	18,01	22,51	22,55	325,96	224,20	19,53	10,38	
PET2.16	2	1	2	1	1	28,71	29,91	310,84	268,74	1313,86	15,35	9,84	4,84
PET2.36	2	2	2	1	1	19,69	28,96	234,81	333,50	782,09	18,24	9,80	4,76
PET2.26	2	1	4	1	1	31,29	37,25	369,11	309,40	1593,23	18,18	10,27	5,31
PET2.46	2	2	4	1	1	7,85	10,61	3,48	365,87	3,01	0,00	0,00	
PET2.13	3	1	2	0	1	29,21	33,19	322,61	292,29	1359,24	17,02	10,60	5,18
PET2.33	3	2	2	0	1	12,62	18,57	7,66	361,43	11,52	0,00	0,00	
PET2.23	3	1	4	0	1	28,17	28,17	303,14	275,13	1254,47	16,98	11,14	3,83
PET2.43	3	2	4	0	1	17,42	21,25	17,53	305,55	225,75	18,93	11,44	
PET2.17	3	1	2	1	1	25,80	28,67	259,42	302,03	1025,45	17,75	10,09	4,38
PET2.37	3	2	2	1	1	7,88	10,37	3,92	316,67	3,40	0,00	0,00	
PET2.27	3	1	4	1	1	24,46	26,02	223,97	305,08	935,51	17,90	10,05	3,80
PET2.47	3	2	4	1	1	19,17	23,37	21,05	334,95	386,73	19,57	10,88	
PET2.14	4	1	2	0	1	21,86	24,84	182,17	303,98	690,41	17,65	10,42	4,19
PET2.34	4	2	2	0	1	12,00	16,67	7,60	344,74	11,07	0,00	0,00	
PET2.24	4	1	4	0	1	22,42	19,00	208,69	241,54	760,37	14,17	10,77	2,44
PET2.44	4	2	4	0	1	17,78	22,23	109,93	326,00	358,74	18,53	9,43	3,68
PET2.18	4	1	2	1	1	22,40	23,83	157,83	292,38	665,04	18,32	11,07	3,75
PET2.38	4	2	2	1	1	13,33	20,20	9,34	338,12	15,08	0,00	0,00	
PET2.28	4	1	4	1	1	24,86	26,45	205,26	315,43	868,61	17,53	9,59	4,56
PET2.48	4	2	4	1	1	21,77	23,66	22,72	329,94	327,31	19,25	10,13	

[0L 1T]

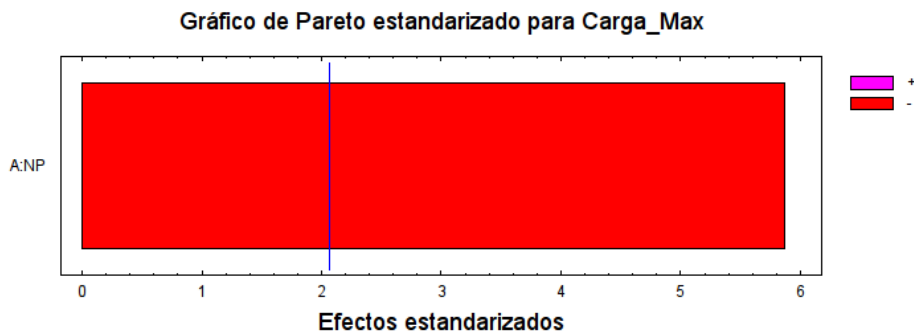
5.2.1.1. Carga Máxima (resistencia a la rotura)

- Magnitud de los efectos estimados para Carga_Max (N)

promedio = 23,05 +/- 0,65

A:NP = -7,65 +/- 1,30

Los errores estándar están basados en un error total con 24 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa que el único efecto significativo sobre la resistencia a la rotura a 110°C es la concentración de nanopartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Carga_Max

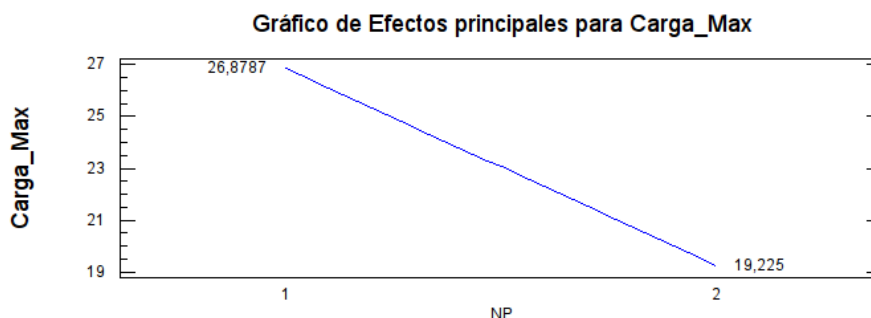
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	360,492	1	360,492	34,42	0,0000
Error Total	251,342	24	10,4726		
Total (corr.)	611,834	25			
R-cuadrado = 58,92%					
Error Estándar de Est. = 3,24 N					

La concentración de nanopartículas explica cerca del 60% de la variación de la resistencia observada a la rotura, con un nivel de significación del 0%. El 40% de variabilidad no explicada se atribuye al error experimental, en el que se incluyen las variaciones debida a la preparación de las probetas y a la propia metodología de ensayo.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Carga_Max} = 34,53 - 7,65 \cdot \text{NP}$$



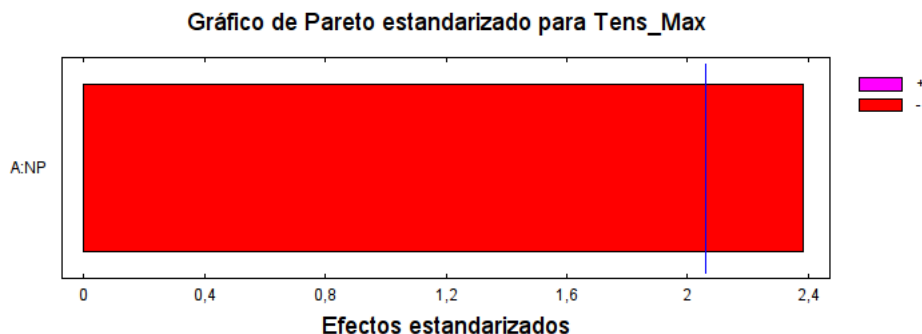
Curva de respuesta de la resistencia de rotura en función de la concentración de nanopartículas.

Se observa que a 110°C, cuando se efectúa el ensayo de tracción, la resistencia a la rotura disminuye de 27N a 19N cuando la concentración pasa del 1% al 2%. Esto puede ser debido a que el mayor tamaño de partícula dificulte la obtención de estructuras cristalinas más perfectas.

5.2.1.2. Tensión Máxima (tenacidad de rotura)

- Magnitud de los efectos estimados para Tens_Max (MPa)

promedio	=	26,82	+/-	0,90
A:NP	=	-4,27	+/-	1,79



Magnitud d ellos efectos representados en el gráfico de Pareto.

Se observa que el únci factor que influye en la tenacidad de rotura a 110°C es la concentración de nanopartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tens_Max

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	118,719	1	118,719	5,67	0,0252
Error Total	523,313	25	20,9325		
Total (corr.)	642,032	26			
R-cuadrado = 18,49%					
Error Estándar de Est. = 4,58 MPa					

El nivel tan bajo de explicación (18,5%), en relación con el conseguido cuando se analiza la resitencia a la rotura, que se atribuye como en aquel caso a la concentración de nanopartículas, puede explicarse por la variabilidad adicional que se produce en la medida de la sección transversal de las probetas sometidas a ensayo, que se incluye en el error total.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Tens_Max} = 33,22 - 4,27 \cdot \text{NP}$$

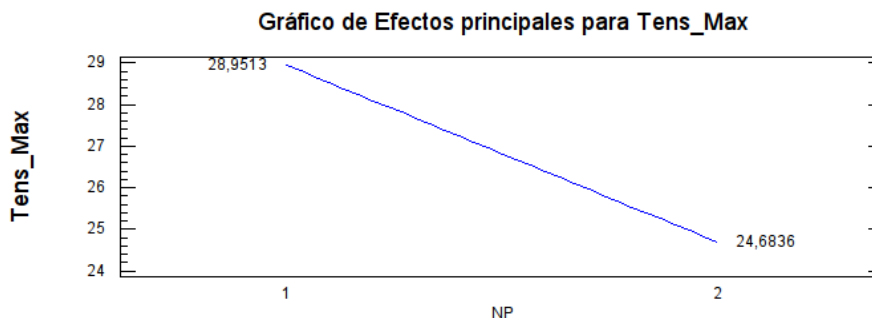


Gráfico de respuesta de la tenacidad de rotura en función de la concentración de las micropartículas.

En el gráfico se observa la influencia negativa de la concentraciónd de microrutilo en la tenacidad de fractura, de manera análoga a la que se observa en la resistencia a la rotura.

5.2.1.3. Deformación Máxima (deformación de rotura)

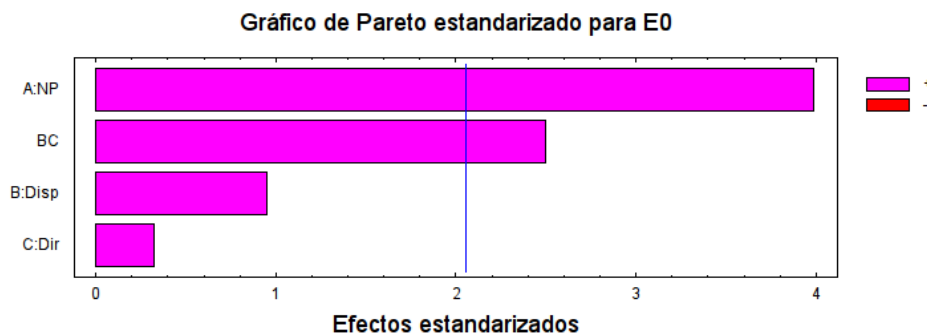
La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo. Los valores de deformación máxima de rotura han sido superiores al 250%, alcanzando valores máximos cercanos al 375%.

5.2.1.4. E0 (módulo de Young inicial a 110°C)

- Magnitud de los efectos estimados para E0 (MPa)

```
-----
promedio = 308,15 +/- 4,03
A:NP      = 32,09  +/- 8,05
B:Disp    = 7,67   +/- 8,05
C:Dir     = 2,61   +/- 8,05
BC        = 20,13  +/- 8,05
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 26 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el gráfico de Pareto.

La estimación del módulo inicial aparecen como significativos todos los factores implicados en el diseño experimental: la concentración de nanopartículas por una parte, y por otra, la interacción entre concentración de dispersante y dirección de ensayo.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para E0

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	7941,68	1	7941,68	15,87	0,0005
B:Disp	454,174	1	454,174	0,91	0,3495
C:Dir	52,381	1	52,381	0,10	0,7489
BC	3126,59	1	3126,59	6,25	0,0191
Error Total	13010,9	26	500,418		
<hr/>					
Total (corr.)	24939,6	30			
R-cuadrado = 47,83%					
Error Estándar de Est. = 22,37 Mpa					

La concentración de nanopartículas es significativa al 0,05%, mientras que la interacción entre concentración de dispersante y dirección lo es al 1,9%. Con estos factores se explica cerca del 50% de la variabilidad de los resultados experimentales, mientras que más del 50% restante se atribuirá a todas las variaciones inherentes al método de ensayo y a la preparación de las probetas. No obstante, este parámetro es el que da mayor nivel de explicación atribuible a los factores experimentales en este ensayo de tracción.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$E0 = 248,51 + 32,09 \cdot NP + 3,84 \cdot Disp - 28,90 \cdot Dir + 10,07 \cdot Disp \cdot Dir$$

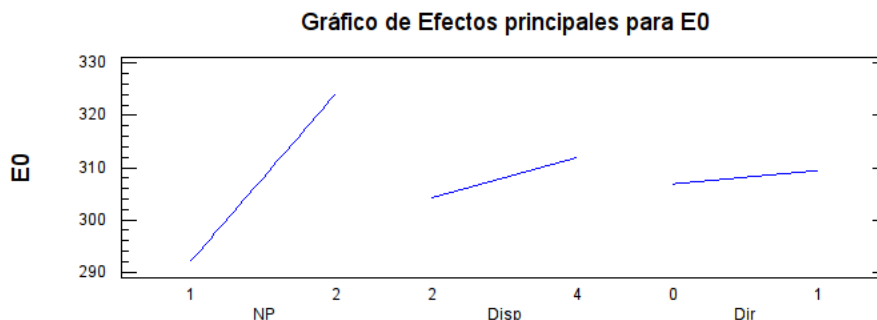


Gráfico de respuesta del módulo inicial en función de la concentración de partículas, dispersante y dirección para los valores medios de las restantes variables.

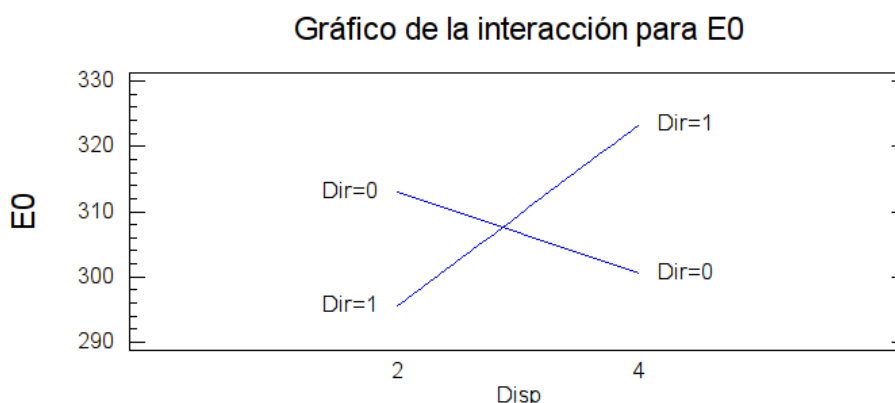


Gráfico de la interacción entre la concentración de dispersante y la dirección para el módulo inicial.

El módulo inicial mide la rigidez del material en las primeras etapas de deformación, y está relacionado con los enlaces que se han producido entre las cadenas del material polimérico, incluida la formación de cristales. En nuestro caso, se observa que la concentración de nanopartículas favorece este parámetro, aumentando con su presencia la rigidez del material.

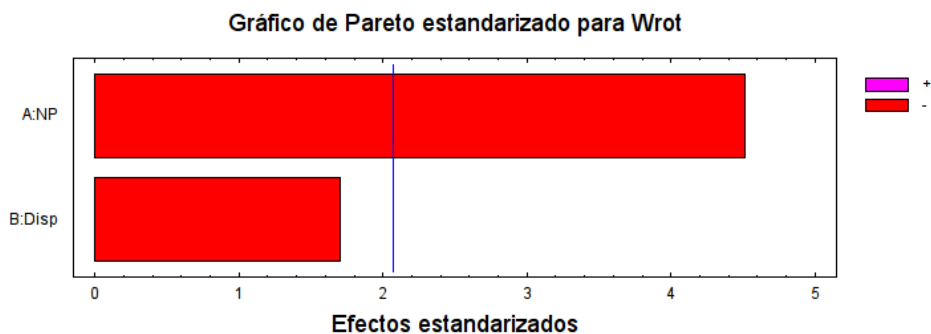
En el gráfico de la interacción se puede observar que cuando el ensayo se efectúa en dirección transversal, la concentración de dispersante favorece un aumento de rigidez del material, lo cual podría estar relacionado con una mejor dispersión de las nanopartículas en el polímero.

5.2.1.5. Wrot (trabajo de rotura)

- Magnitud de los efectos estimados para Wrot (mJ)

```
-----
promedio = 840,32 +/- 63,61
A:NP      = -573,87 +/- 127,23
B:Disp    = -211,09 +/- 124,16
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 23 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el gráfico de Pareto.

Se observa la influencia significativa de la concentración de nanopartículas en el trabajo de rotura, y una ligera significación también de la concentración de dispersante.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Wrot

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	2,00732E6	1	2,00732E6	20,34	0,0002
B:Disp	285174,0	1	285174,0	2,89	0,1026
Error Total	2,26932E6	23	98666,0		
Total (corr.)	4,73295E6	25			
R-cuadrado = 52,05%					
Error Estándar de Est. = 314,11 mJ					

Los factores experimentales incluidos en el ensayo explican más de la mitad de la variabilidad (52%), con un nivel de significación muy elevado de la concentración de nanopartículas (0,02%), y una posible significación (10%) de la concentración de dispersante.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$Wrot = 2017,75 - 573,87 \cdot NP - 105,54 \cdot Disp$$

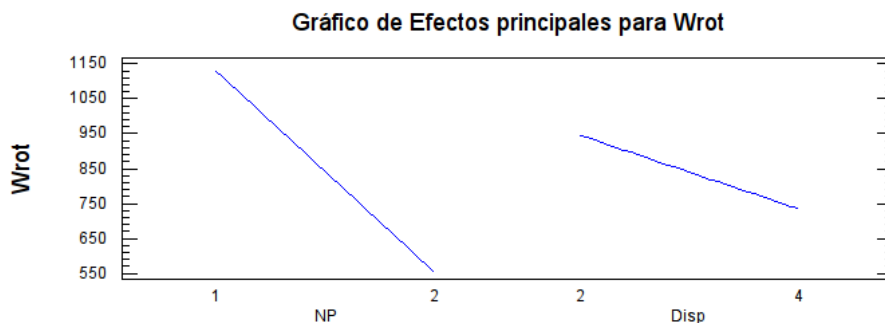


Gráfico de respuesta de Wrot par ala concentración de micropartículas y dispersante para el valor medio de las otras variables.

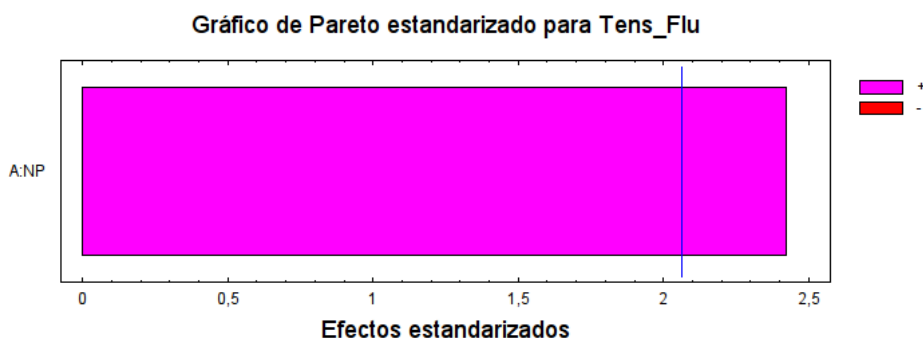
En ambos casos, un incremento en la concentración tanto de micorpartículas como de dispersante hacen disminuir el trabajo de rotura, lo cual permitiría suponer que superado el punto de fluencia, estos dos componentes podrían actuar como plastificantes de la estructura, facilitando el deslizamiento entre cadenas hasta la rotura de la probeta.

5.2.1.6. Tensión de fluencia (límite elástico)

- Magnitud de los efectos estimados para Tens_Flu (MPa)

 promedio = 17,95 +/- 0,25
 A:NP = 1,19 +/- 0,49

Los errores estándar están basados en un error total con 24 g.l.



Magnitud de los efectos representados por el diagrama de Pareto.

Se observa que el único factor que influye significativamente en la tensión del límite elástico es la concentración de partículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tens_Flu

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	8,68702	1	8,68702	5,86	0,0235
Error Total	35,6	24	1,48333		
Total (corr.)	44,287	25			
R-cuadrado = 19,62%					
Error Estándar de Est. = 1,22 MPa					

A pesar de que el nivel de explicación es bajo, éste puede atribuirse de manera significativa a la concentración de las nanopartículas (2,35%).

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Tens_Flu} = 16,17 + 1,19 \cdot \text{NP}$$

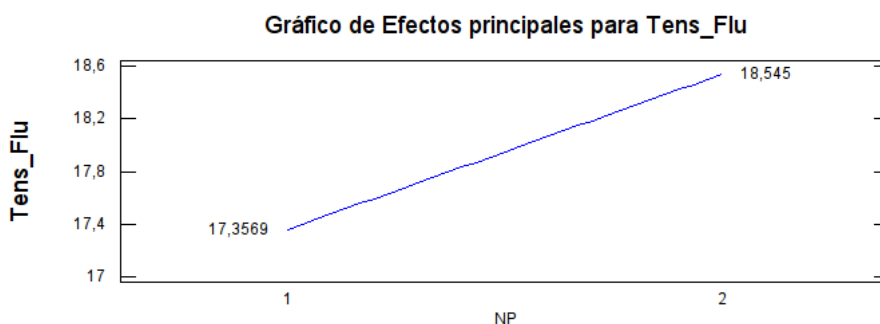


Gráfico de incremento de la tensión de fluencia (límite elástico) en función de la concentración de nanopartículas.

El límite elástico aumenta con la concentración de partículas, aspecto que está de acuerdo con el incremento en el módulo inicial (rigidez) de las probetas. Esto podría relacionarse con un aumento en la formación de enlaces entre las cadenas poliméricas. Si se compara con la influencia negativa de las partículas en el trabajo de rotura, se concluye que un aumento en la rigidez del material conlleva una menor ductilidad (deformación plástica hasta la rotura) del mismo.

5.2.1.7. Deformación de fluencia (límite de elasticidad)

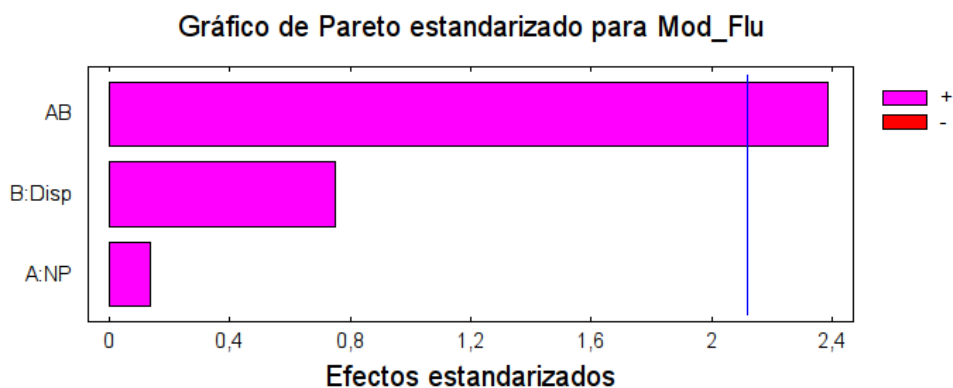
La deformación de fluencia no se ha visto afectada por ninguno de los parámetros considerados en el diseño experimental.

5.2.1.8. Mod_Flu (módulo de fluencia)

- Magnitud de los efectos estimados para Mod_Flu (MPa)

promedio = 4,38 +/- 0,20
A:NP = 0,06 +/- 0,40
B:Disp = 0,29 +/- 0,38
AB = 0,92 +/- 0,38

Los errores estándar están basados en un error total con 16 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa que el único efecto significativo en el módulo de fluencia es el que corresponde a la interacción entre concentración de micropartículas y dispersante.

- Significación de los efectos.

Análisis de la Varianza para Mod_Flu

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	0,012363	1	0,012363	0,02	0,8919
B:Disp	0,366662	1	0,366662	0,57	0,4630
AB	3,6919	1	3,6919	5,69	0,0297
bloques	5,22949	3	1,74316	2,69	0,0813
Error Total	10,3749	16	0,648433		

Total (corr.)	19,0131	22			
R-cuadrado = 45,43%					
Error Estándar de Est. = 0,81 Mpa					

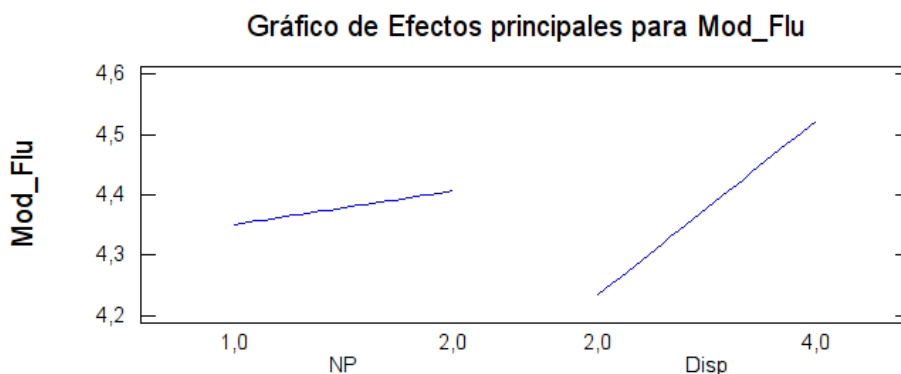
El nivel de explicación del 45,4% en la variación del módulo de fluencia recae principalmente en la interacción entre concentración de partículas y dispersante, con un nivel de significación del 2,97%. En este caso se ha mantenido el término bloques, que incluye la variabilidad en el número

de réplicas efectuados en cada combinación experimental, que han sido distintas a causa de la dificultad en la manipulación de las probetas.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Mod_Flu} = 7,99 - 2,69 \cdot \text{NP} - 1,23 \cdot \text{Disp} + 0,92 \cdot \text{NP} \cdot \text{Disp}$$



Gráfica de respuesta de el efecto de la concentración de partículas y dispersante sobre el módulo de fluencia para el valor medio de la otra variable.

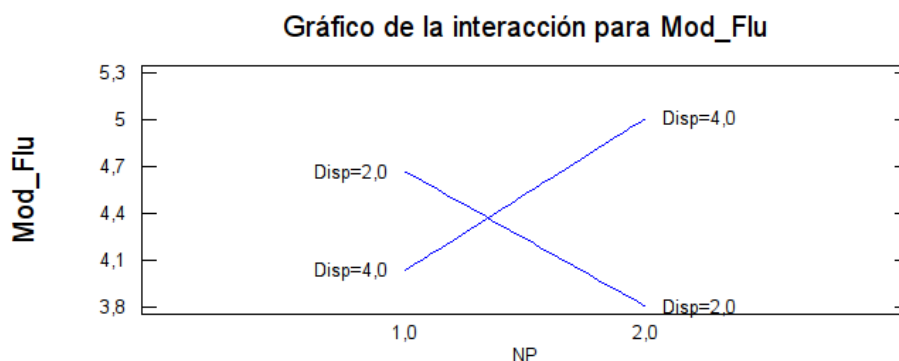


Gráfico de respuesta del módulo de fluencia en función de la concentración de partículas a distintos niveles de dispersante.

Para el nivel bajo de dispersante, el incremento de la concentración de partículas disminuye el módulo de fluencia, lo cual indica una disminución de la rigidez del material después de haber superado la zona elástica, y por consiguiente una mayor facilidad de deformación. En este caso, las micropartículas en el seno del polímero facilitan el desplazamiento de las cadenas entre sí en esta zona hasta la rotura. Para el nivel elevado de dispersante, se observa que el incremento de la concentración de micropartículas favorece el ascenso en el módulo de fluencia, potenciando la rigidez del material. Esto permite suponer que las partículas en el seno del polímero facilitan la

formación de enlaces entre cadenas que dificultan el desplazamiento de las mismas en esta zona. Por lo tanto, el dispersante tiene un efecto de homogeneización de las micropartículas en el seno del polímero.

5.2.2. Influencia del microrutilo en el comportamiento térmico de los composites de PET: parámetros del ensayo de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)

	NP	Disp	Tg	Tf	ΔH	%PET	X
2.1	1	2	79,6	246,3	38,92	0,97	34,12
2.2	1	4	78	245,7	37,4	0,95	33,48
2.3	2	2	78,2	246,3	43,75	0,96	38,75
2.4	2	4	74,6	246	47,355	0,94	42,84
2.5	3	2	71,6	245	45,77	0,95	40,97
2.6	3	4	66,5	246,3	47,25	0,93	43,20

5.2.2.1. Tg (temperatura de transición vítrea)

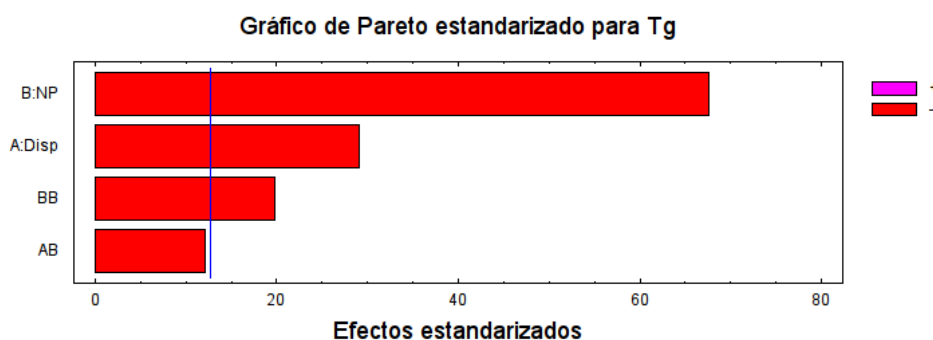
- Magnitud de los efectos estimados para Tg (°C)

```

-----
promedio = 76,40      +/- 0,10
A:Disp   = -3,43      +/- 0,12
B:NP     = -9,75      +/- 0,14
AB       = -1,75      +/- 0,14
BB       = -4,95      +/- 0,25
-----

```

Los errores estándar están basados en un error total con 1 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se aprecia la influencia altamente significativa tanto de la concentración de las partículas (en sus componentes lineal y cuadrática) como del dispersante en la Tg. Se mantiene la interacción entre estas dos variables por tener un nivel de significación cercano al 5%.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tg

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Disp	17,6817	1	17,6817	848,72	0,0218
B:NP	95,0625	1	95,0625	4563,00	0,0094
AB	3,0625	1	3,0625	147,00	0,0524
BB	8,1675	1	8,1675	392,04	0,0321
Error Total	0,0208333	1	0,0208333		
Total (corr.)	123,995	5			
R-cuadrado = 99,98%					
Error Estándar de Est. = 0,14 °C					

Las variables controladas en este diseño explican prácticamente toda la variación de este parámetro (99,98%). La significación más importante se atribuye a la concentración de las micropartículas (0,9%), mientras que la concentración de dispersante es significativa al 2,18%.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$T_g = 76,15 + 0,03 \cdot \text{Disp} + 7,65 \cdot \text{NP} - 0,88 \cdot \text{Disp} \cdot \text{NP} - 2,48 \cdot \text{NP}^2$$

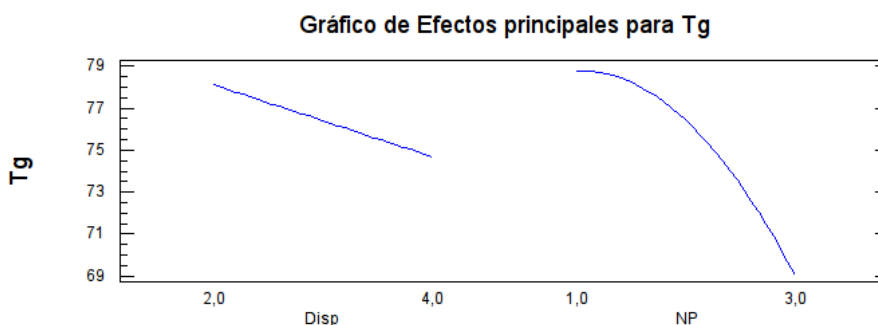


Gráfico de respuesta de Tg para la concentración de dispersante y partículas para los valores medios del resto de variables.

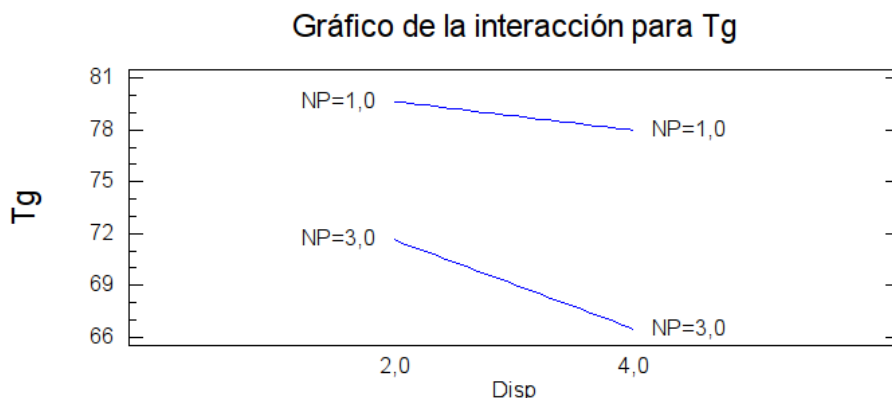


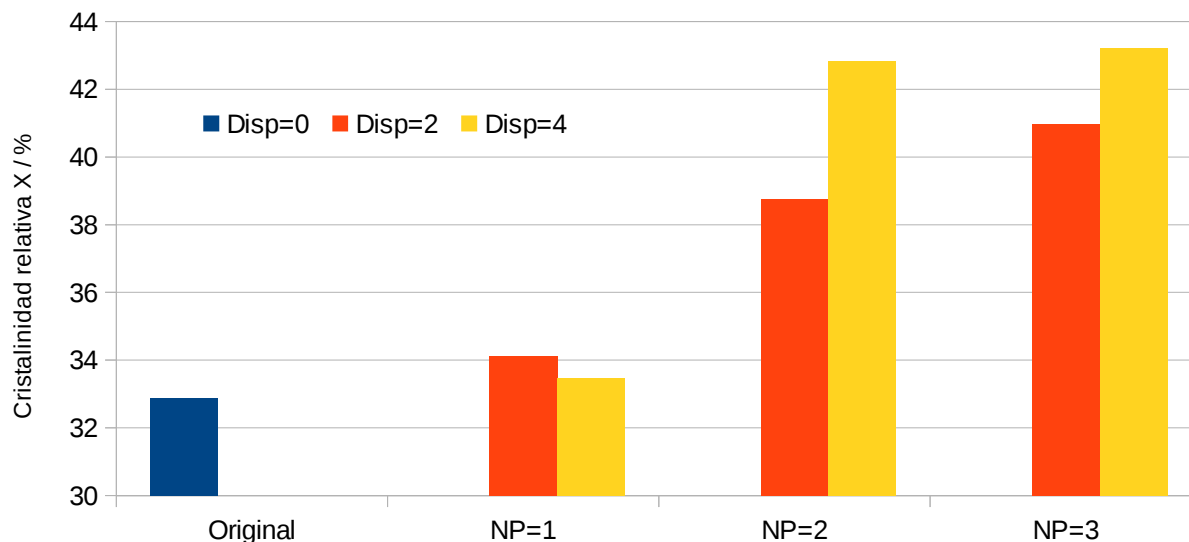
Gráfico de respuesta de Tg en función del dispersante para los niveles extremos de nanopartículas.

En el primer gráfico se observa que la presencia de micropartículas facilita la movilidad de la zona amorfa, disminuyendo su temperatura de transición vítrea. También se observa que la presencia de plastificante favorece el mismo efecto, de manera que a mayor concentración de dispersante, la Tg es inferior. En el segundo gráfico, se aprecia cómo el efecto del dispersante es más acusado cuánto mayor es la concentración de partículas incluidas en la matriz polimérica.

Los valores de la temperatura de pico de fusión, tanto del material sin partículas, como de los materiales compuestos formados a partir de poliéster, se encuentran entre 245°C y 246°C, no apreciándose ningún efecto significativo de la concentración de partículas y dispersante en este parámetro.

En relación con la cristalinidad, los composites de nanopartículas presentan niveles de cristalinidad más elevados que las de la matriz polimérica, si bien no pueden asignarse efectos significativos a la variación de la concentración de las partículas y de dispersante en la cristalinidad (la cristalinidad de la matriz pura es de 31,12%, mientras que la cristalinidad de los composites puede incrementarse hasta un 43,38% para la concentración de micropartículas y dispersante más elevadas).

Composite PET/microrutilo



Evolución de la cristalinidad relativa del PET reforzado con microrutilo, en función de la concentración de nanopartículas y dispersante.

En esta gráfica se observa la influencia de la concentración de micropartículas y dispersante en el incremento de la cristalinidad del polímero original. La cristalinidad aumenta siempre con la concentración de micropartículas, obteniéndose los niveles más elevados de cristalinidad a su nivel más alto de concentración de partículas. El dispersante favorece el incremento de la cristalinidad, en particular cuando las concentraciones de micropartículas son superiores al 1%.

5.3. Resultados experimentales de la Microanatasta (Serie 4)

5.3.1. Influencia de la microanatasta en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva de desplazamiento

A continuación se presentan los resultados experimentales de la curva de desplazamiento del TMA.

Ref	Bloque	NP	Disp	Direccion	Tamaño	TDon [°C]	TDend [°C]	TDinf [°C]	Dinf [ummin ⁻¹]	D [um]	Tsoft [°C]
4.11	1	1	2	0	1	77,68	88,02	82,61	-10,89	-32,57	165,08
4.31	1	2	2	0	1	75,00	88,41	82,28	-14,48	-46,54	163,25
4.51	1	3	2	0	1	75,39	83,81	80,53	-23,24	-87,31	154,64
4.21	1	1	4	0	1	73,57	85,90	82,63	-13,56	-56,76	163,63
4.41	1	2	4	0	1	74,09	88,70	80,42	-19,71	-71,56	152,68
4.61	1	3	4	0	1	74,98	86,86	82,29	-89,95	-318,81	164,25
4.13	1	1	2	1	1	72,87	93,18	80,87	-19,08	-64,67	170,46
4.33	1	2	2	1	1	73,48	91,28	80,47	-24,72	-82,97	159,99
4.53	1	3	2	1	1	67,27	86,31	80,73	-23,20	-73,20	162,01
4.23	1	1	4	1	1	74,05	89,85	82,68	-26,27	-107,62	156,78
4.43	1	2	4	1	1	73,70	89,24	80,27	-29,30	-101,61	162,00
4.63	1	3	4	1	1	74,74	88,35	80,63	-61,30	-208,67	149,58
4.12	2	1	2	0	1	78,51	92,07	84,59	-12,90	-42,35	158,33
4.32	2	2	2	0	1	75,35	92,82	84,26	-13,88	-45,91	163,06
4.52	2	3	2	0	1	75,71	88,45	80,48	-20,62	-73,42	158,76
4.22	2	1	4	0	1	74,23	83,24	80,66	-19,33	-72,47	161,72
4.42	2	2	4	0	1	74,42	86,00	82,25	-15,10	-58,47	158,77
4.62	2	3	4	0	1	75,02	92,25	82,44	-131,51	-481,99	163,16
4.14	2	1	2	1	1	72,50	90,77	86,62	-21,65	-71,87	159,43
4.34	2	2	2	1	1	74,49	90,10	82,38	-15,19	-61,90	161,01
4.54	2	3	2	1	1	74,58	89,86	80,54	-21,81	-67,69	156,16
4.24	2	1	4	1	1	74,03	91,02	80,81	-30,47	-108,20	157,43
4.44	2	2	4	1	1	75,30	90,56	82,20	-10,86	-41,85	161,14
4.64	2	3	4	1	1	74,72	84,72	80,67	-57,39	-209,54	156,97

{0L 1T} [0nano 1micro]

5.3.1.1. Tdon (temperatura onset de la curva de desplazamiento)

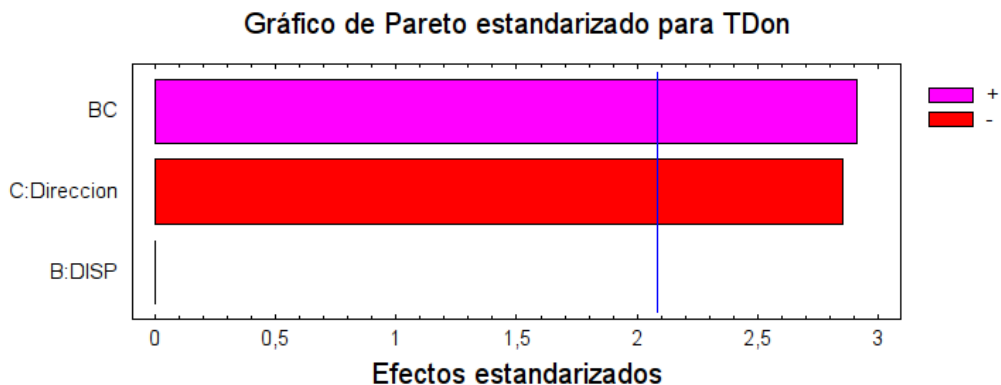
- Magnitud de los efectos estimados para Tdon (°C)

```

-----
promedio    = 74,40  +/- 0,32
B:DISP      = 0,002 +/- 0,65
C:Direccion = -1,85  +/- 0,65
BC          = 1,89   +/- 0,65
-----

```

Los errores estándar están basados en un error total con 20 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa que los dos efectos significativos que intervienen en este parámetros son la dirección de ensayo y la interacción de ésta con el dispersante.

- Significación de los efectos.

Análisis de la Varianza para TDon

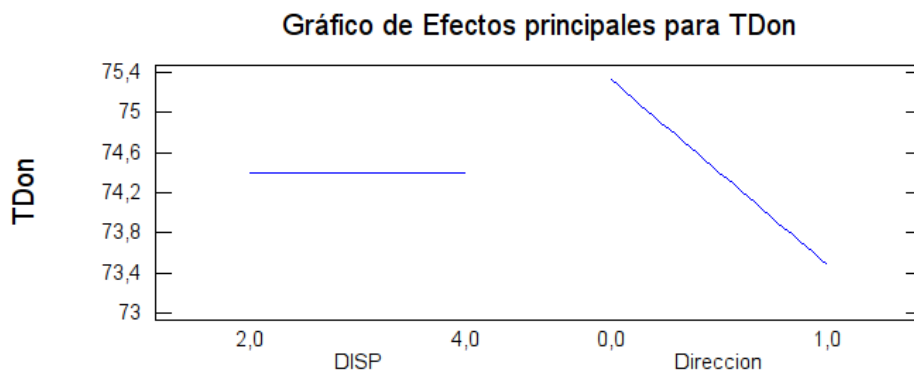
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
B:DISP	0,0000166667	1	0,0000166667	0,00	0,9980
C:Direccion	20,572	1	20,572	8,13	0,0099
BC	21,4326	1	21,4326	8,47	0,0086
Error Total	50,5915	20	2,52958		
<hr/>					
Total (corr.)	92,5961	23			
R-cuadrado = 45,36%					
Error Estándar de Est. = 1,59 °C					

Tanto el efecto de la dirección como el de la interacción entre dirección y dispersante son significativas al 1%, y se reparten con importancia similar el 45,4% de la variación cuadrática explicada por estos efectos en TDon. El efecto del dispersante aparece en su interacción con la dirección, de manera que a esta temperatura la dirección es un factor relevante a tener en cuenta.

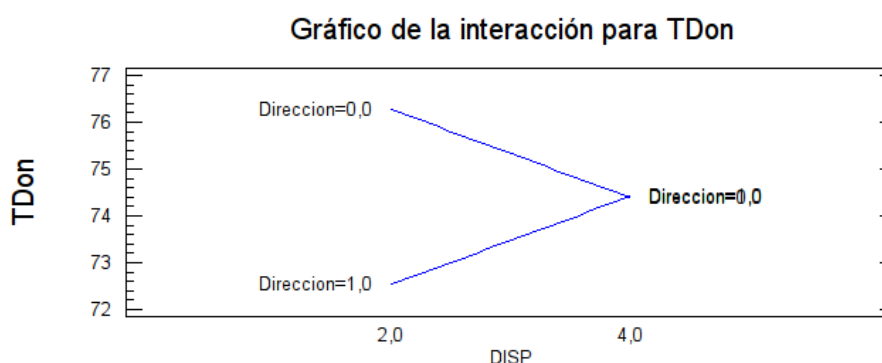
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TDon = 78,16 - 0,94 \cdot DISP - 7,52 \cdot Direccion + 1,89 \cdot DISP \cdot Direccion$$



Curva de respuesta de Tdon para el valor medio de dispersante y dirección.



Curva de respuesta de Tdon en función de la concentración de dispersante para cada dirección de ensayo.

La dirección de ensayo influye en la temperatura onset de la curva de desplazamiento de manera que en sentido longitudinal esta temperatura es superior a la que se observa en sentido transversal. Esto hace suponer que hay anisotropía en la distribución de las micropartículas de anatasa. El gráfico de interacción pone de manifiesto que el incremento de dispersante del 2% al 4% elimina el efecto de la dirección, lo cual hace pensar que una mayor proporción de dispersante facilita que la distribución de micropartículas en la matriz polimérica no presente efectos de direccionalidad.

5.3.1.2. TDEnd (temperatura endset de la curva de desplazamiento)

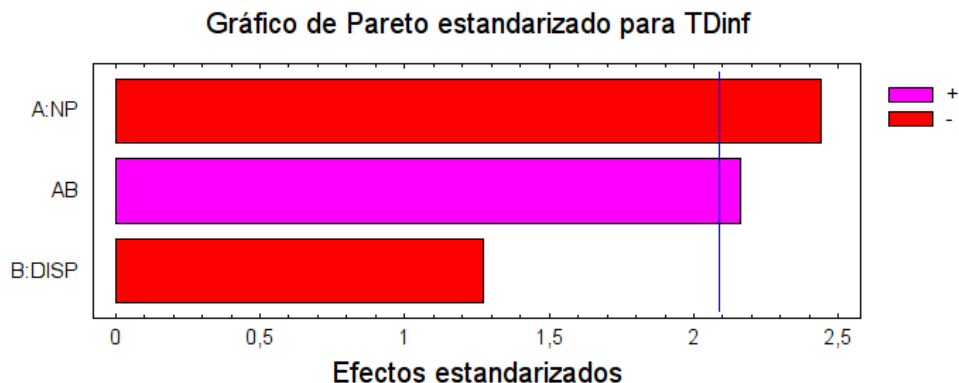
La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

Tdinf (punto de inflexión de la curva de desplazamiento)

- Magnitud de los efectos estimados para Tdinf (°C)

promedio = 81,85 +/- 0,28
A:NP = -1,65 +/- 0,67
B:DISP = -0,70 +/- 0,55
AB = 1,46 +/- 0,67

Los errores estándar están basados en un error total con 20 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el gráfico de Pareto.

Se aprecia una influencia significativa de la concentración de nanopartículas y de su interacción con el dispersante. El pequeño incremento entre la temperatura onset y la del punto de inflexión de la curva de desplazamiento pone de manifiesto la influencia de la concentración de nanopartículas, y en cambio desaparece el efecto de la dirección que se apreciara a temperatura más baja.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TDinf

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	10,8241	1	10,8241	5,96	0,0241
B:DISP	2,947	1	2,947	1,62	0,2174
AB	8,49722	1	8,49722	4,68	0,0429
Error Total	36,3392	20	1,81696		

Total (corr.)	58,6076	23			
R-cuadrado = 38,00%					
Error Estándar de Est. = 1,35 °C					

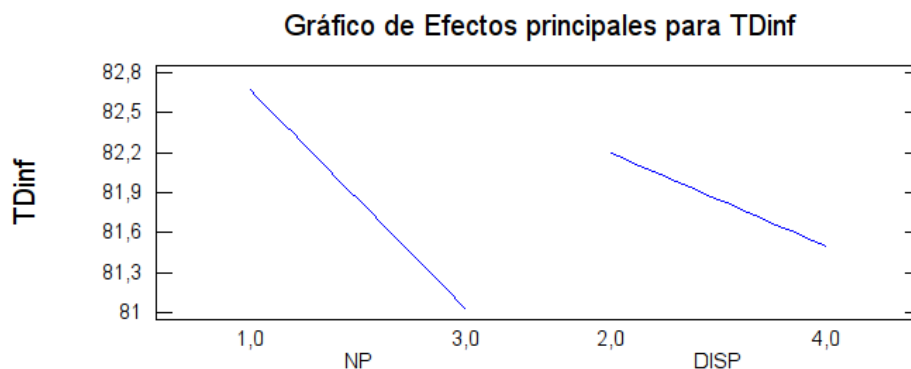
El efecto de la concentración de micropartículas es significativo al 2,4%, mientras que si

interacción con el dispersante lo es al 4,3%. Estos dos factores explican el 38% de la variabilidad de la respuesta.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TDinf = 88,92 - 3,01*NP - 1,81*DISP + 0,73*NP*DISP$$



Gráficos de respuesta de Tdinf para el valor medio de dispersnte y micropartículas.

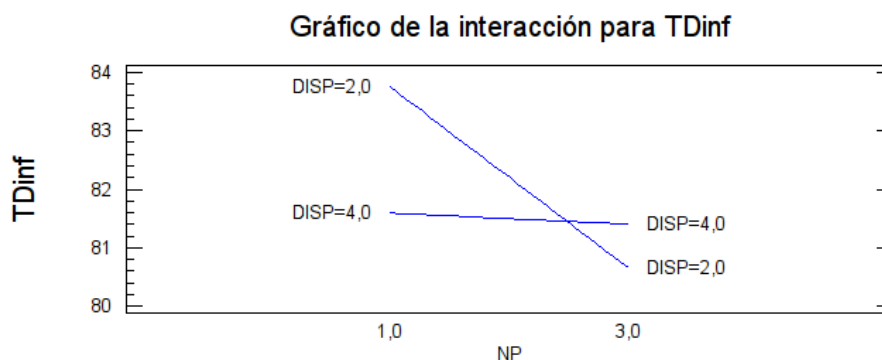


Gráfico de respuesta de Tdinf en función de la concentración de micropartículas a los niveles extremos de dispersante.

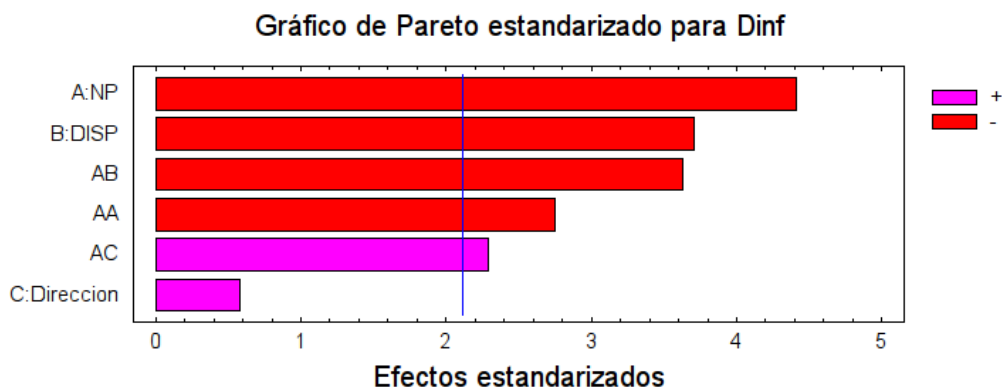
En el primer gráfico se observa que un incremento en la concentración de partículas disminuye la temperatura Tdinf, de manera que la velocidad de deformación máxima por flexión se consigue a temperaturas más bajas. La interacción pone de manifiesto de manera relevante la influencia de la concentración de micropartículas en el polímero, de manera que ésta disminuye al aumentar la concentración de dispersante, lo cual hace pensar que con una concentración baja de dispersante no se obtiene una buena dispersión de las micropartículas en el interior del polímero, poniendo de manifiesto el efecto de la concentración de las mismas en la disminución de Tdinf.

5.3.1.3. Dinf (velocidad máxima de desplazamiento en función de la temperatura)

- Magnitud de los efectos estimados para Dinf ($\mu\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\times 10$)

 promedio = -17,91 +/- 5,50
 A:NP = -34,36 +/- 7,78
 B:DISP = -23,59 +/- 6,36
 C:Direccion = 3,66 +/- 6,36
 AA = -37,09 +/- 13,48
 AB = -28,27 +/- 7,78
 AC = 17,80 +/- 7,78

Los errores estándar están basados en un error total con 17 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

El gráfico presenta la influencia significativa de las nanopartículas en su componente lineal y cuadrática, el del dispersante y su interacción, además de una interacción entre la dirección de ensayo y la concentración de micropartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Dinf

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	4722,09	1	4722,09	19,48	0,0004
B:DISP	3339,16	1	3339,16	13,78	0,0017
C:Direccion	80,4102	1	80,4102	0,33	0,5722
AA	1833,85	1	1833,85	7,57	0,0137
AB	3197,05	1	3197,05	13,19	0,0021
AC	1267,54	1	1267,54	5,23	0,0353
Error Total	4120,85	17	242,403		
Total (corr.)	18561,0	23			

R-cuadrado = 77,80%

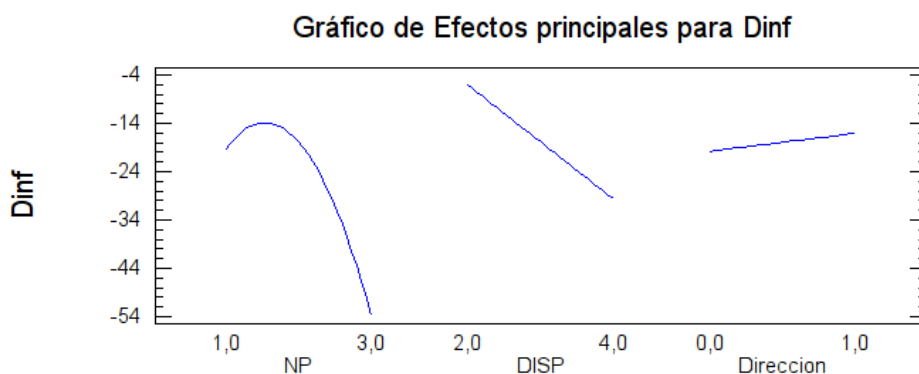
Error Estándar de Est. = 15,57 $\mu\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\times 10$

El efecto de las nanopartículas, del dispersante y su interacción son los aspectos más relevantes en la explicación de la variabilidad de la velocidad máxima de desplazamiento que se produce en la transición vítrea, y que explica el 77,8% de la variación de este parámetro.

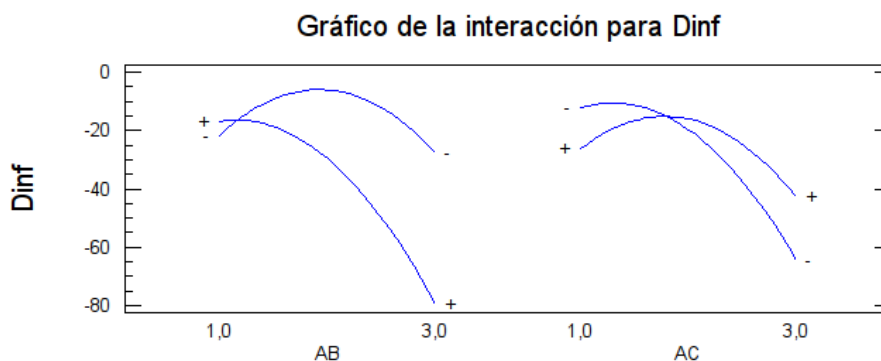
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Dinf} = -91,18 + 90,50 \cdot \text{NP} + 16,48 \cdot \text{DISP} - 31,94 \cdot \text{Direccion} - 18,54 \cdot \text{NP}^2 - 14,14 \cdot \text{NP} \cdot \text{DISP} + 17,80 \cdot \text{NP} \cdot \text{Direccion}$$



Curva de respuesta de Dinf en función de la concentración de partículas, dispersante y la dirección para el valor medio de las otras variables.



Curvas de respuesta de Dinf para la interacción partículas+dispersante y partículas+dirección.

En el primer gráfico se observa que al nivel más elevado de partículas se produce la velocidad de desplazamiento entre cadenas más elevado, y que un incremento en la concentración de dispersante también favorece este desplazamiento. En el segundo gráfico se ve que para concentraciones de dispersante más elevadas, la concentración de partículas favorece la

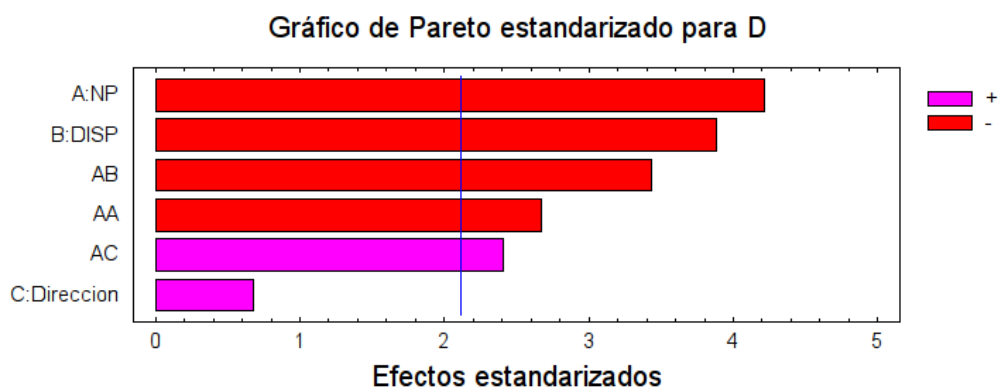
velocidad de desplazamiento de las cadenas en el ensayo de flexión. En la interacción con la dirección de ensayo, el sentido longitudinal presenta una variación más grande en la velocidad de desplazamiento de cadenas que en el sentido transversal.

5.3.1.4. D (estabilidad térmica de la muestra)

- Magnitud de los efectos estimados para D (μm)

promedio	=	-63,85	+/-	20,20
A:NP	=	-120,52	+/-	28,57
B:DISP	=	-90,60	+/-	23,32
C:Direccion	=	15,70	+/-	23,32
AA	=	-131,94	+/-	49,48
AB	=	-97,98	+/-	28,57
AC	=	68,83	+/-	28,57

Los errores estándar están basados en un error total con 17 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa que las variables más significativas que afectan a la estabilidad dimensional térmica del material compuesto son la concentración de partículas, la de dispersante y su interacción. También en este caso aparece como significativa la interacción entre la concentración de partículas y la dirección de ensayo.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para D

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	58095,5	1	58095,5	17,80	0,0006
B:DISP	49245,6	1	49245,6	15,09	0,0012

Caracterización de láminas de materiales compuestos de polietilentereftalato con partículas cerámicas.

C:Direccion	1478,47	1	1478,47	0,45	0,5100
AA	23210,9	1	23210,9	7,11	0,0163
AB	38396,4	1	38396,4	11,76	0,0032
AC	18950,3	1	18950,3	5,81	0,0276
Error Total	55488,7	17	3264,04		

Total (corr.) 244866,0 23

R-cuadrado = 77,34%

Error Estándar de Est. = 57,13 µm

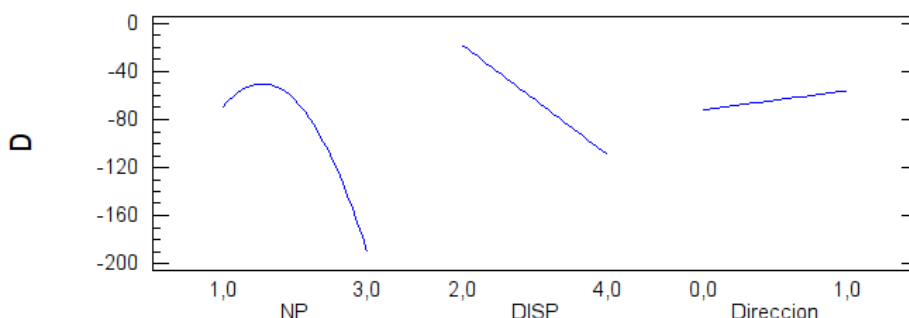
Los efectos más significativos que explican la variabilidad de la estabilidad dimensional térmica son los que se refieren a la concentración de partículas, dispersante y su interacción, que acumulan la mayor parte del 77,3% de explicación que efectúan las variables consideradas en la estabilidad dimensional.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

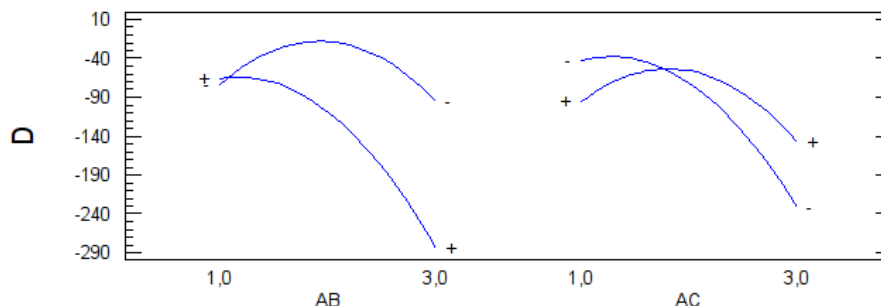
$$D = -304,27 + 316,17 \cdot NP + 52,68 \cdot DISP - 121,96 \cdot Direccion - 65,97 \cdot NP^2 - 48,99 \cdot NP \cdot DISP + 68,83 \cdot NP \cdot Direccion$$

Gráfico de Efectos principales para D



Curva de respuesta de D en función de la concentración de partículas, dispersante y dirección de ensayo para el valor medio de las otras variables.

Gráfico de la interacción para D



Curvas de respuesta de D en función de la interacción de partículas para los niveles extremos de

dispersante, y para las dos direcciones de ensayo.

Para el nivel más elevado de partículas se da la menor estabilidad dimensional, que es más relevante a concentraciones de dispersante más elevadas, y también se observa una mayor diferencia en la estabilidad dimensional en función de la concentración de partículas, cuando la flexión se efectúa en sentido longitudinal.

5.3.1.5. Tsoft (temperatura de reblandecimiento previo a la fusión)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.2. Influencia de la microanataza en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del módulo de Young y del ángulo de desfase

Ref	Bloque	NP	Disp	Direccion	Tamaño	E _{min} [MPa]	E _{max} [MPa]	TE _{on} [°C]	TE _{end} [°C]	TE _{inf} [°C]	E _{inf}	T _{φmin} [°C]	T _{φmax} [°C]
4.11	1	1	2	0	1	235,55	2009,15	65,93	84,84	75,30	-774,44	86,24	125,16
4.31	1	2	2	0	1	211,75	1807,81	65,06	81,41	72,13	-733,67	85,92	132,77
4.51	1	3	2	0	1	120,91	1470,64	67,93	83,14	74,20	-744,96	85,16	128,20
4.21	1	1	4	0	1	150,95	1663,70	64,31	82,58	71,52	-697,12	85,11	129,30
4.41	1	2	4	0	1	203,97	2202,19	65,83	83,30	72,97	-944,06	84,86	129,74
4.61	1	3	4	0	1	66,24	878,98	68,50	82,10	74,02	-546,68	84,96	130,09
4.13	1	1	2	1	1	149,42	1477,54	63,83	82,71	71,51	-605,13	84,34	133,31
4.33	1	2	2	1	1	143,80	1589,84	65,78	82,83	73,18	-675,90	84,91	128,80
4.53	1	3	2	1	1	157,00	1702,90	67,99	85,00	75,26	-798,54	86,19	130,98
4.23	1	1	4	1	1	122,06	1373,94	64,84	82,77	72,57	-616,68	84,34	129,16
4.43	1	2	4	1	1	288,76	2765,32	67,38	83,08	73,99	-1291,61	84,88	130,74
4.63	1	3	4	1	1	122,45	1498,59	68,05	82,66	74,33	-784,64	85,09	129,00
4.12	2	1	2	0	1	202,73	1861,13	68,47	84,25	75,31	-854,74	86,24	131,23
4.32	2	2	2	0	1	144,07	1482,78	65,43	83,13	72,20	-569,75	84,93	129,78
4.52	2	3	2	0	1	119,49	1373,64	67,47	84,10	75,00	-655,37	86,10	128,95
4.22	2	1	4	0	1	194,16	2086,60	64,76	82,56	72,35	-884,41	85,13	129,14
4.42	2	2	4	0	1	201,61	2041,28	65,25	82,80	72,99	-841,70	84,89	132,54
4.62	2	3	4	0	1	62,37	1078,13	66,91	80,13	73,15	-694,17	85,09	127,45
4.14	2	1	2	1	1	141,38	1201,44	66,64	85,93	75,28	-454,69	85,10	131,27
4.34	2	2	2	1	1	143,37	1270,17	66,49	85,74	78,09	-454,74	86,66	130,70
4.54	2	3	2	1	1	141,20	1500,87	68,22	84,77	75,23	-669,71	85,17	129,16
4.24	2	1	4	1	1	90,31	1127,70	65,38	81,62	71,52	-527,30	84,28	127,33
4.44	2	2	4	1	1	234,05	2221,35	67,27	83,97	74,09	-919,48	85,84	130,68
4.64	2	3	4	1	1	143,66	1778,99	67,51	82,91	74,20	-879,67	85,12	129,04

{0L 1T} [0nano 1micro]

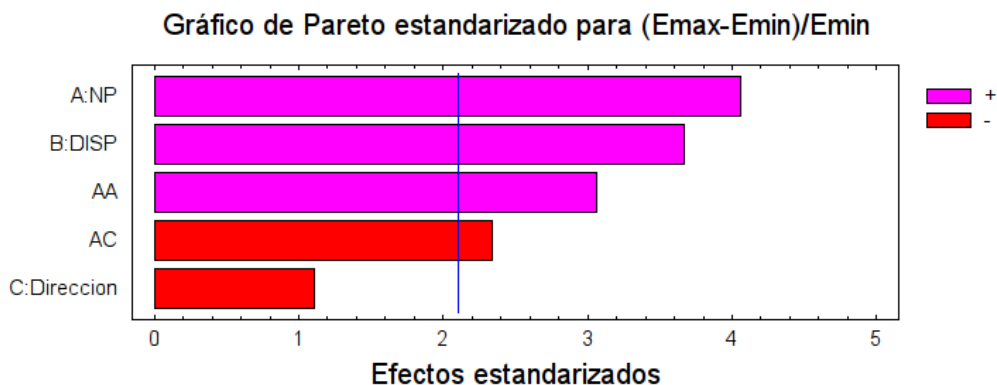
[Mpamin~-1]

5.3.2.1. $\Delta E_{TMA} = (E_{max} - E_{min}) / E_{min}$: caída del módulo de Young en el ensayo de TMA

- Magnitud de los efectos estimados para $(E_{max} - E_{min}) / E_{min}$

promedio	=	8,84	+/-	0,41
A:NP	=	2,34	+/-	0,58
B:DISP	=	1,73	+/-	0,47
C:Direccion	=	-0,52	+/-	0,47
AA	=	3,06	+/-	1,00
AC	=	-1,35	+/-	0,58

Los errores estándar están basados en un error total con 18 g.l.



Magnitud de los efectos representados en el gráfico de Pareto.

Se observa la influencia de la concentración de partículas en su componente lineal y cuadrática, del dispersante y de la interacción partículas con dirección de ensayo en la caída del módulo de Young durante el ensayo de TMA.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para ΔE_{TMA}

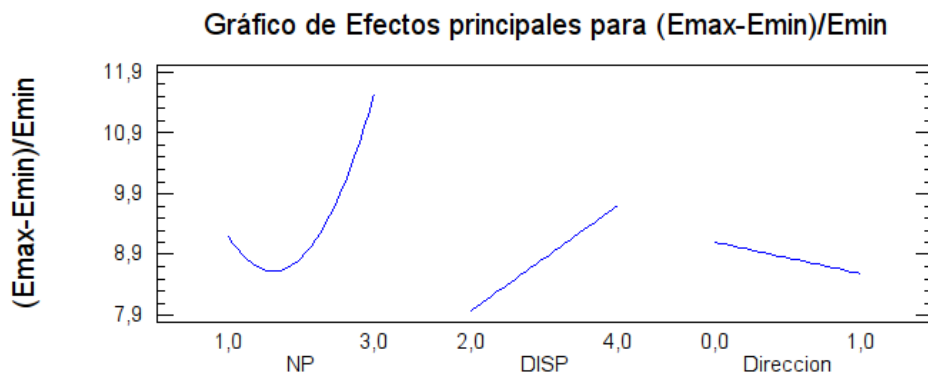
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	21,8655	1	21,8655	16,49	0,0007
B:DISP	17,857	1	17,857	13,46	0,0018
C:Direccion	1,61924	1	1,61924	1,22	0,2837
AA	12,4568	1	12,4568	9,39	0,0067
AC	7,24744	1	7,24744	5,46	0,0312
Error Total	23,8721	18	1,32623		
<hr/>					
Total (corr.)	84,9181	23			
R-cuadrado = 71,89%					
Error Estándar de Est. = 1,15					

Los efectos más significativos corresponden a la concentración de partículas y de dispersante, todas significativas al 1%, seguida de la interacción de partículas con dispersante, significativa al 5%. Estas variables explican cerca del 72% de la variación en la caída del módulo de Young.

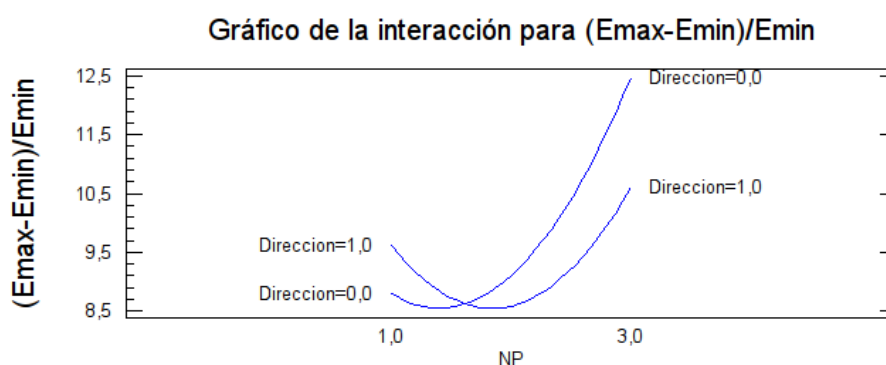
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\Delta E_{TMA} = 8,94 - 4,27 \cdot NP + 0,86 \cdot DISP + 2,17 \cdot Direccion + 1,53 \cdot NP^2 - 1,35 \cdot NP \cdot Direccion$$



Curva de respuesta de ΔE_{TMA} en función de la concentración de partículas, dispersante y dirección de ensayo para el valor medio de las otras variables.



Curva de respuesta de ΔE_{TMA} en función de la concnetración de partículas para las dos direcciones de ensayo.

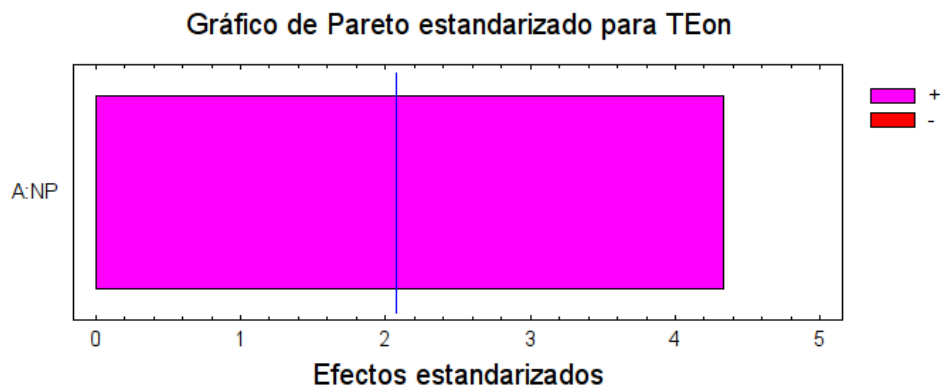
El primer gráfico muestra que la máxima caída en el módulo de Young se produce en el nivel más elevado de partículas. En cuanto al dispersante, también aumenta con la concentración de dispersante y la dirección longitudinal favorece una mayor caída.

5.3.2.2. TEon (temperatura onset del módulo de Young)

- Magnitud de los efectos estimados para TEon (°C)

```
-----
promedio = 66,47 +/- 0,22
A:NP      = 2,30 +/- 0,53
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 22 g.l.



Magnitud del efecto de la concentración de partículas representado en el diagrama de Pareto.

El único efecto significativo sobre TEon es la concentración de partículas.

- Significación de los efectos.

Análisis de la Varianza para TEon

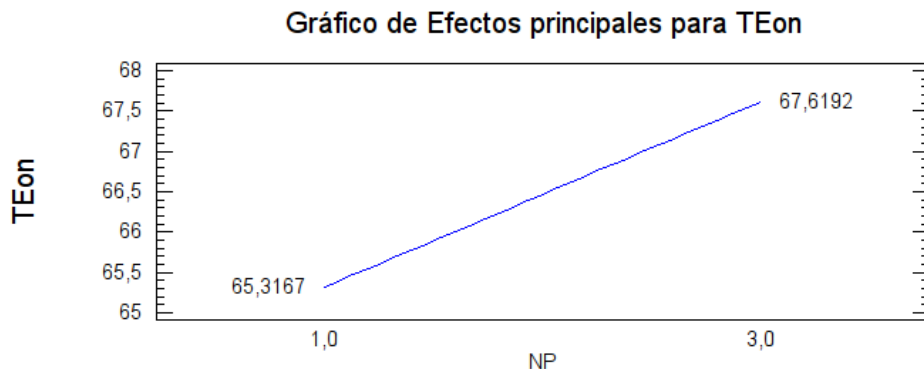
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	21,206	1	21,206	18,79	0,0003
Error Total	24,828	22	1,12854		
Total (corr.)	46,034	23			
R-cuadrado = 46,07%					
Error Estándar de Est. = 1,06 °C					

La concentración de partículas en su componente lineal explica más del 46% de la variación de esta temperatura.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TEon = 64,17 + 1,15 \cdot NP$$



Evolución de TEon en función de la concentración de partículas.

Se observa que la concentración de partículas incrementa la temperatura onset de caída del módulo de Young de 65,3°C a 67,6°C, cuando pasa del 1% al 3%.

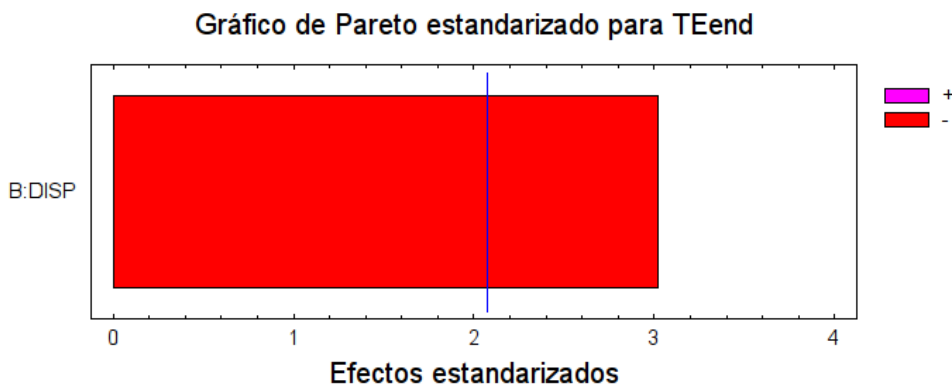
5.3.2.3. TEend (temperatura de fin de caída del módulo de Young)

- Magnitud de los efectos estimados para TEend (°C)

promedio = 83,26 +/- 0,24

B:DISP = -1,45 +/- 0,48

Los errores estándar están basados en un error total con 22 g.l.



Magnitud del efecto del dispersante en la TEend.

Se observa que el único efecto para esta temperatura es la concentración de dispersante.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TEend

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
B:DISP	12,5715	1	12,5715	9,10	0,0063
Error Total	30,3952	22	1,3816		
Total (corr.)	42,9668	23			
R-cuadrado = 29,26%					
Error Estándar de Est. = 1,18 °C					

La concentración de dispersante únicamente explica cerca del 30% de la variación de TEend. A esta temperatura, desaparece el efecto de la micropartículas y parece que se mantiene únicamente el efecto de la concentración del dispersante.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TE_{end} = 85,44 - 0,72 \cdot DISP$$

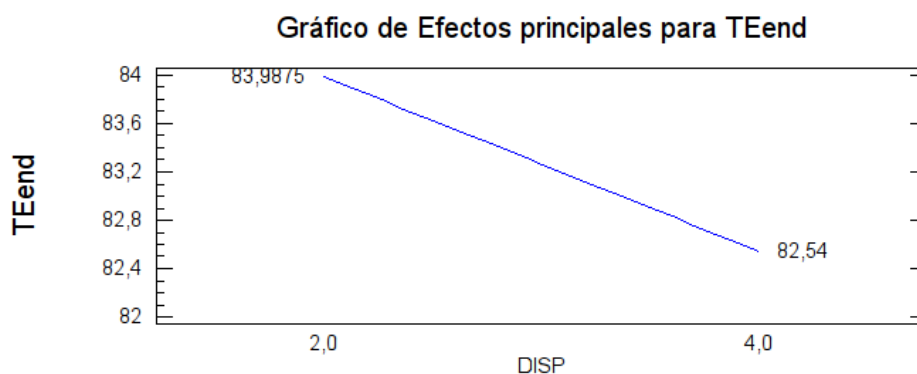


Gráfico de variación de TEend en función de la concentración de dispersante.

Al aumentar la concentración de dispersante, TEend se reduce en 1,5°C, aproximadamente, lo cual significa que la etapa de transición vítrea concluye a temperatura algo inferior en el aumento del dispersante.

5.3.2.4. TEinf (temperatura del punto de inflexión en la caída del módulo de Young)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.2.5. Einf (punto de inflexión de la curva del módulo de Young)

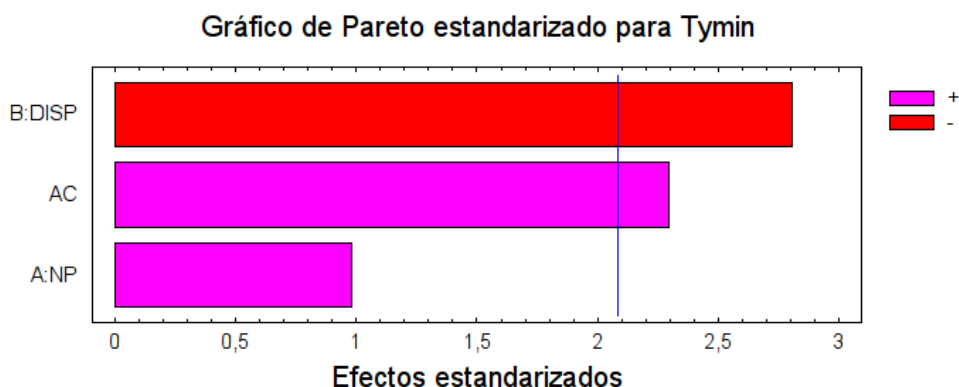
La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.2.6. Tymin (temperatura a la que se encuentra el ángulo mínimo de desfase)

- Magnitud de los efectos estimados para Tymin (°C)

promedio = 85,28 +/- 0,11
A:NP = 0,26 +/- 0,27
B:DISP = -0,61 +/- 0,22
AC = 0,62 +/- 0,27

Los errores estándar están basados en un error total con 20 g.l.



Magnitud de los efectos representados por diagrama de Pareto.

Los efectos significativos son la concentración de dispersante y la interacción entre la concentración de partículas y la dirección de ensayo.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tymin

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	0,275625	1	0,275625	0,96	0,3390
B:DISP	2,2632	1	2,2632	7,88	0,0109
AC	1,5129	1	1,5129	5,27	0,0327

Error Total	5,74397	20	0,287198
-------------	---------	----	----------

Total (corr.)	9,7957	23
---------------	--------	----

R-cuadrado = 41,36%

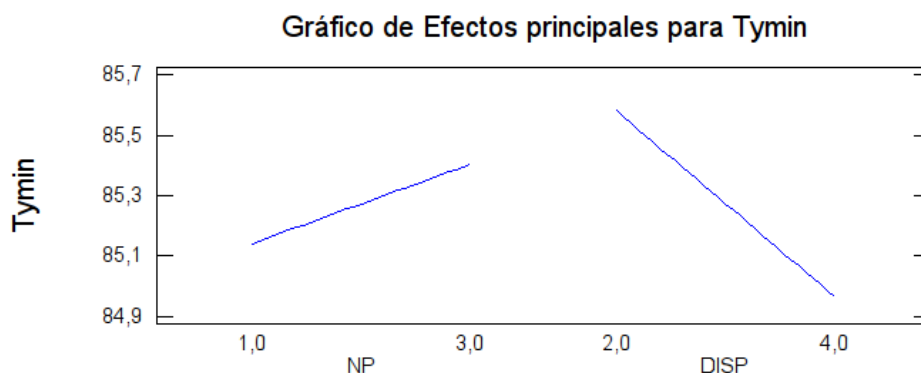
Error Estándar de Est. = 0,54 °C

El efecto más significativo es el correspondiente a la concentración de dispersante (1%), seguido de la interacción entre micropartículas y dirección de ensayo, significativo al 5%. Ambos efectos explican más del 40% de la variación.

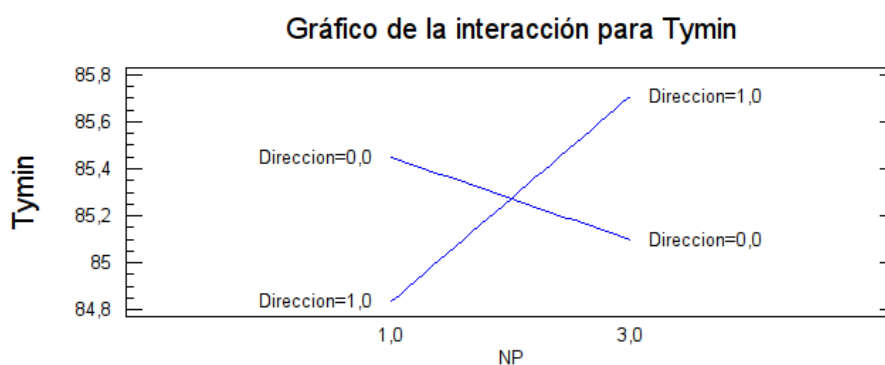
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$Tymin = 86,55 - 0,18 \cdot NP - 0,31 \cdot DISP - 1,23 \cdot Direccion + 0,62 \cdot NP \cdot Direccion$$



Curva de respuesta de Tymin en función de la concentración de micropartículas y dispersante para los valores medios de las restantes variables.



Variación de Tymin en función de la concentración de partículas para las dos direcciones de ensayo.

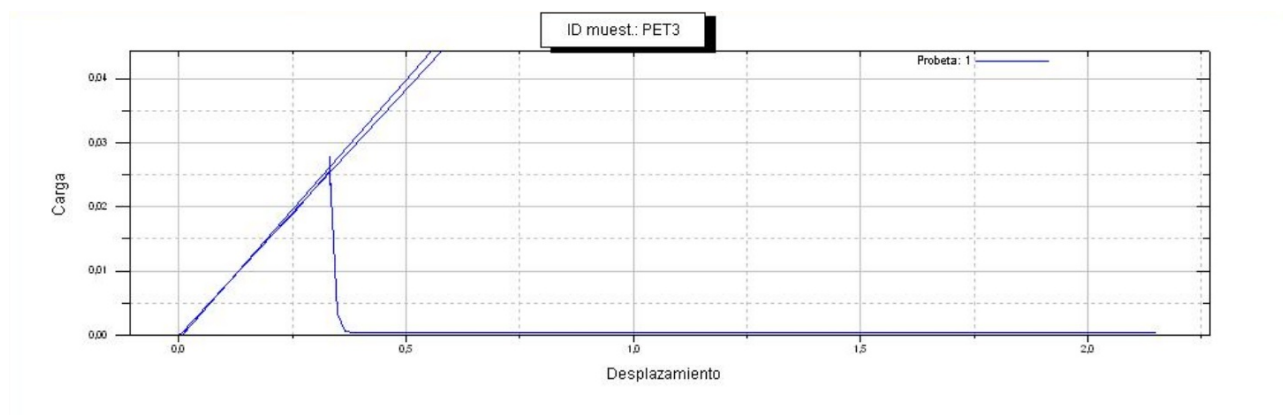
Se aprecia en el primer gráfico el efecto de la concentración de dispersante en la disminución de la temperatura a la que se produce el máximo desfase entre la componente real e imaginaria del

módulo de Young (máxima movilidad de la zona amorfa). En el segundo gráfico se ve que en dirección transversal, se aprecia una cierta influencia de la concentración de partículas en esta temperatura, de manera que a una mayor concentración de micropartículas, la temperatura a la cual se obtiene la máxima movilidad en esta dirección es algo superior.

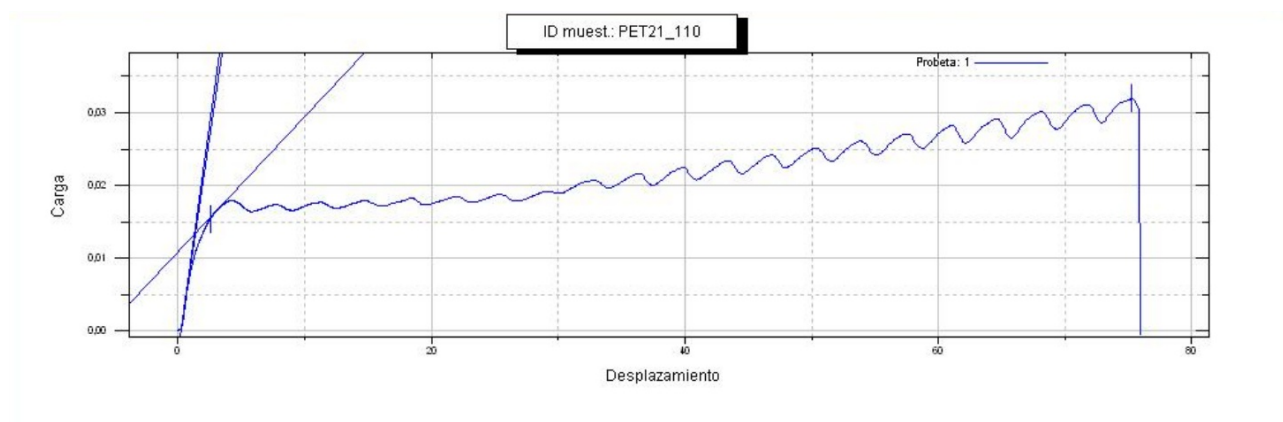
5.3.2.7. Tymax (temperatura del ángulo máximo de desfase del módulo de Young)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.3. Influencia de la microanatasa en el comportamiento mecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del ensayo de tracción a temperatura ambiente y a 110°C



F5331-Curva genérica carga-desplazamiento en una lámina de PET con nanopartículas y comportamiento frágil sometida a ensayo de tracción a temperatura ambiente.



F5332-Curva genérica carga-desplazamiento en una lámina de PET con nanopartículas y

comportamiento dúctil sometida a ensayo de tracción a una temperatura de 110°C.

Los ensayos de tracción efectuados a distintas temperaturas proporcionan información adicional de la estructura interna del material. Cuando se efectúan los ensayos a temperatura ambiente (por debajo de la transición vítrea), tanto la fracción cristalina como la amorfa ofrecen resistencia a la deformación. La escasa o nula posibilidad de desplazamiento de cadenas en la zona amorfa hace que el ensayo presente únicamente un comportamiento elástico, en el que se puede caracterizar muy bien el módulo inicial, y el parámetro de carga y deformación a la rotura. Cuando el ensayo se efectúa por encima de la transición vítrea, existe la posibilidad de que las macromoléculas de la zona amorfa deslicen entre sí, presentando el fenómeno de fluencia y ofreciendo una muy escasa resistencia a la deformación. En este caso, puede caracterizarse el módulo inicial, que es inferior al obtenido en el ensayo a temperatura ambiente; aparece el punto de fluencia, que determina el final de la zona elástica; se puede determinar el módulo de fluencia, que mide la resistencia de las cadenas de la zona amorfa al desplazamiento; la carga de rotura, que será inferior a la obtenida a temperatura ambiente; y la deformación de rotura, que será muy superior a la obtenida a temperatura ambiente. Calculando el área bajo la curva de tracción-deformación, se puede determinar la tenacidad del material.

Ref.	Bloque	NP	Disp	Dirección	[0L 1T]	T [0_Amb 1_110]	Carga máx. [N]	Tens máx. [Mpa]	Def. Máx. [%]	Mód. Young [Mpa]	Erotura [mJ]	Tensión flu [Mpa]	Def. Fluencia [%]	Mod. Refuerzo [Mpa]
PET4.11	1	1	2	0	0	0	22,78	23,58	1,18	1998,84	2,93	0,00	0,00	
PET4.31	1	2	2	0	0	0	33,80	34,25	1,76	1946,97	6,51	0,00	0,00	
PET4.51	1	3	2	0	0	0	37,89	39,23	2,34	1689,59	9,07	0,00	0,00	
PET4.21	1	1	4	0	0	0	52,27	51,86	2,88	1876,65	15,93	0,00	0,00	
PET4.41	1	2	4	0	0	0	44,94	50,95	2,66	1945,26	12,33	0,00	0,00	
PET4.01	1	3	4	0	0	0	57,67	70,42	4,04	1896,45	25,06	0,00	0,00	
PET4.15	1	1	2	1	0	0	37,95	39,28	2,12	1872,25	8,39	0,00	0,00	
PET4.35	1	2	2	1	0	0	34,98	35,44	1,82	1951,96	6,85	0,00	0,00	
PET4.55	1	3	2	1	0	0	33,64	34,83	1,79	1951,82	6,40	0,00	0,00	
PET4.25	1	1	4	1	0	0	59,35	58,88	3,28	1892,86	20,66	0,00	0,00	
PET4.45	1	2	4	1	0	0	35,77	35,48	1,94	1832,65	7,28	0,00	0,00	
PET4.65	1	3	4	1	0	0	48,63	51,46	3,46	1561,73	17,80	0,00	0,00	
PET4.11	1	1	2	0	1	1	25,22	25,02	172,17	314,40	727,12	18,69	11,00	3,93
PET4.31	1	2	2	0	1	1	19,07	18,53	9,61	329,08	22,69	0,00	0,00	
PET4.51	1	3	2	0	1	1	32,54	31,62	299,12	281,28	1484,40	17,82	11,37	4,80
PET4.21	1	1	4	0	1	1	31,87	30,97	296,57	276,14	1330,48	17,03	10,99	4,88
PET4.41	1	2	4	0	1	1	28,65	28,43	262,74	300,10	1239,79	17,92	10,23	4,16
PET4.01	1	3	4	0	1	1	31,08	35,24	408,38	227,27	1575,33	13,69	10,87	5,42
PET4.15	1	1	2	1	1	1	28,38	29,38	172,50	355,91	857,73	23,44	11,50	3,69
PET4.35	1	2	2	1	1	1	39,95	39,64	370,65	292,54	1937,72	17,42	11,06	6,18
PET4.55	1	3	2	1	1	1	9,39	9,93	6,02	258,17	15,42	0,00	0,00	
PET4.25	1	1	4	1	1	1	34,85	36,08	318,46	330,87	1632,66	18,28	9,37	5,76
PET4.43	1	2	4	1	1	1	24,05	27,93	184,86	345,85	751,81	21,41	11,02	3,75
PET4.65	1	3	4	1	1	1	33,97	40,45	377,54	300,27	1732,22	16,54	9,12	6,49
Ref.	Bloque	NP	Disp	Dirección	[0L 1T]	T [0_Amb 1_110]	Carga máx. [N]	Tens máx. [Mpa]	Def. Máx. [%]	Mód. Young [Mpa]	Erotura [mJ]	Tensión flu [Mpa]	Def. Fluencia [%]	Mod. Refuerzo [Mpa]
PET4.12	2	1	2	0	0	0	36,53	37,01	1,80	2064,94	7,00	0,00	0,00	
PET4.32	2	2	2	0	0	0	33,52	33,26	1,69	1965,40	6,13	0,00	0,00	
PET4.52	2	3	2	0	0	0	42,37	44,84	2,41	1886,81	10,58	0,00	0,00	
PET4.22	2	1	4	0	0	0	64,28	63,77	3,77	1828,98	25,91	0,00	0,00	
PET4.42	2	2	4	0	0	0	33,05	36,60	1,85	1980,86	6,55	0,00	0,00	
PET4.62	2	3	4	0	0	0	46,14	56,33	3,15	1822,95	14,91	0,00	0,00	
PET4.16	2	1	2	1	0	0	41,83	42,38	2,16	1983,56	9,54	0,00	0,00	
PET4.36	2	2	2	1	0	0	47,69	45,42	2,76	1682,49	13,63	0,00	0,00	
PET4.56	2	3	2	1	0	0	53,60	53,17	2,96	1886,05	16,89	0,00	0,00	
PET4.26	2	1	4	1	0	0	55,16	54,73	2,93	1945,02	17,14	0,00	0,00	
PET4.46	2	2	4	1	0	0	38,55	37,46	2,09	1793,60	8,35	0,00	0,00	
PET4.66	2	3	4	1	0	0	42,22	51,55	3,21	1649,31	13,83	0,00	0,00	
PET4.12	2	1	2	0	1	1	24,93	24,23	142,45	339,23	694,88	18,97	9,61	3,96
PET4.32	2	2	2	0	1	1	22,66	21,58	18,22	310,97	351,58	18,81	11,05	
PET4.52	2	3	2	0	1	1	37,49	35,71	372,80	274,83	1841,15	15,29	9,87	5,63
PET4.22	2	1	4	0	1	1	28,39	26,51	246,76	276,01	1132,03	16,69	10,92	4,16
PET4.42	2	2	4	0	1	1	25,95	25,75	215,91	316,20	956,47	18,21	9,74	3,66
PET4.62	2	3	4	0	1	1	31,88	30,36	426,88	202,75	1653,08	10,57	9,46	4,74
PET4.16	2	1	2	1	1	1	27,93	28,30	173,12	357,55	823,88	21,32	10,28	4,29
PET4.36	2	2	2	1	1	1	38,33	38,02	339,43	323,57	1930,80	19,97	11,09	5,50
PET4.56	2	3	2	1	1	1	34,78	36,80	321,14	319,72	1659,90	18,73	10,64	5,82
PET4.26	2	1	4	1	1	1	40,61	42,03	400,24	284,56	2076,15	17,45	10,74	6,31
PET4.44	2	2	4	1	1	1	33,74	38,25	344,53	311,35	1643,52	18,45	10,03	5,92
PET4.66	2	3	4	1	1	1	35,13	41,83	399,43	278,41	1838,65	17,46	10,93	6,27

Caracterización de láminas de materiales compuestos de polietilentereftalato con partículas cerámicas.

Ref.	Bloque	NP	Disp	Dirección	[0L 1T]	T [0_Amb 1_110]	Carga máx. [N]	Tens máx. [Mpa]	Def. Máx. [%]	Mód. Young [Mpa]	Erotura [mJ]	Tensión flu [Mpa]	Def. Fluencia [%]	Mod. Refuerzo [Mpa]
PET4.13	3	1	2	0	0	0	36,97	37,46	1,90	1991,02	7,47	0,00	0,00	
PET4.33	3	2	2	0	0	0	27,91	27,69	1,51	1828,86	4,46	0,00	0,00	
PET4.53	3	3	2	0	0	0	28,29	29,28	1,68	1742,98	5,07	0,00	0,00	
PET4.23	3	1	4	0	0	0	65,43	64,91	4,07	1772,96	28,84	0,00	0,00	
PET4.43	3	2	4	0	0	0	36,96	40,00	2,16	1855,53	8,17	0,00	0,00	
PET4.63	3	3	4	0	0	0	47,29	53,61	3,23	1722,06	16,00	0,00	0,00	
PET4.17	3	1	2	1	0	0	37,07	32,10	1,88	1711,51	7,39	0,00	0,00	
PET4.37	3	2	2	1	0	0	39,91	40,44	2,18	1863,08	9,08	0,00	0,00	
PET4.57	3	3	2	1	0	0	59,19	51,25	3,30	1644,14	20,54	0,00	0,00	
PET4.27	3	1	4	1	0	0	37,83	36,76	1,85	1997,49	7,49	0,00	0,00	
PET4.47	3	2	4	1	0	0	33,66	30,24	1,67	1816,03	6,22	0,00	0,00	
PET4.13	3	3	4	1	0	0								
PET4.33	3	1	2	0	1	1	36,20	33,80	327,30	320,70	1763,93	18,07	9,46	4,95
PET4.53	3	2	2	0	1	1	26,38	25,64	206,01	302,58	944,55	18,14	10,59	3,84
PET4.23	3	3	2	0	1	1	39,17	37,30	399,59	277,38	2015,06	15,27	10,00	5,65
PET4.43	3	1	4	0	1	1	36,53	35,50	361,46	308,48	1816,33	16,24	9,12	5,47
PET4.63	3	2	4	0	1	1								
PET4.17	3	3	4	0	1	1	29,23	33,15	415,51	227,05	1484,75	12,31	9,17	5,13
PET4.37	3	1	2	1	1	1	22,93	21,00	12,59	314,40	37,19	0,00	0,00	
PET4.57	3	2	2	1	1	1	35,98	34,26	312,06	296,45	1686,12	17,65	10,22	5,50
PET4.27	3	3	2	1	1	1	36,19	35,91	345,92	290,37	1735,63	17,17	10,25	5,58
PET4.47	3	1	4	1	1	1	23,84	23,65	151,27	308,53	665,29	18,44	10,51	3,70
PET4.45	3	2	4	1	1	1	23,24	24,06	119,43	327,87	668,59	21,10	11,67	2,75
PET4.45	3	3	4	1	1	1								

Ref.	Bloque	NP	Disp	Dirección	[0L 1T]	T [0_Amb 1_110]	Carga máx. [N]	Tens máx. [Mpa]	Def. Máx. [%]	Mód. Young [Mpa]	Erotura [mJ]	Tensión flu [Mpa]	Def. Fluencia [%]	Mod. Refuerzo [Mpa]
PET4.14	4	1	2	0	0	0	24,12	24,97	1,35	1851,92	3,49	0,00	0,00	
PET4.34	4	2	2	0	0	0	23,42	22,76	1,38	1662,83	3,25	0,00	0,00	
PET4.54	4	3	2	0	0	0	37,18	37,67	2,02	1862,30	7,89	0,00	0,00	
PET4.24	4	1	4	0	0	0	42,48	43,04	2,31	1880,91	10,39	0,00	0,00	
PET4.44	4	2	4	0	0	0	39,90	42,23	2,22	1920,61	9,35	0,00	0,00	
PET4.64	4	3	4	0	0	0	44,37	51,53	3,19	1647,83	14,42	0,00	0,00	
PET4.18	4	1	2	1	0	0	46,37	42,47	2,36	1843,42	11,45	0,00	0,00	
PET4.38	4	2	2	1	0	0	49,07	44,94	2,67	1726,91	13,73	0,00	0,00	
PET4.58	4	3	2	1	0	0	69,62	65,00	3,98	1791,55	29,93	0,00	0,00	
PET4.14	4	1	4	1	0	0								
PET4.48	4	2	4	1	0	0	34,28	32,65	1,66	1970,23	6,18	0,00	0,00	
PET4.48	4	3	4	1	0	0								
PET4.14	4	1	2	0	1	1	33,50	32,56	340,58	281,77	1607,14	17,24	10,66	4,64
PET4.34	4	2	2	0	1	1	25,97	24,74	210,42	326,37	917,75	17,84	9,58	3,44
PET4.54	4	3	2	0	1	1	18,13	16,60	20,91	251,10	121,33	14,86	10,74	
PET4.24	4	1	4	0	1	1	27,96	28,95	259,13	321,59	1174,45	19,11	10,62	3,96
PET4.44	4	2	4	0	1	1								
PET4.64	4	3	4	0	1	1	30,31	29,45	422,77	195,80	1622,48	11,15	10,18	4,44
PET4.18	4	1	2	1	1	1	33,40	30,59	198,32	332,21	1098,18	22,73	11,73	4,21
PET4.38	4	2	2	1	1	1	41,91	35,63	352,45	284,49	2059,26	16,05	10,03	5,72
PET4.58	4	3	2	1	1	1								
PET4.28	4	1	4	1	1	1	33,95	32,33	234,89	326,46	1359,87	21,56	11,55	4,82
PET4.48	4	2	4	1	1	1								
PET4.68	4	3	4	1	1	1								

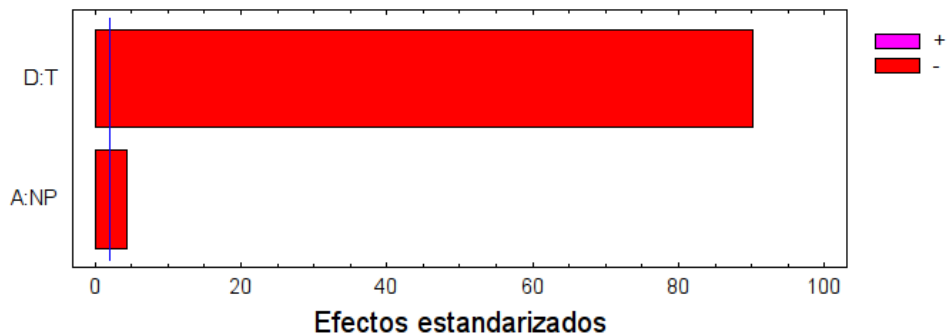
5.3.3.1. E0 (módulo inicial)

- Magnitud de los efectos estimados para E0 (MPa)

promedio = 1068,99 +/- 8,61
A:NP = -92,92 +/- 21,09
D:T = -1549,34 +/- 17,20

Los errores estándar están basados en un error total con 84 g.l.

Gráfico de Pareto estandarizado para E0



Magnitud de los efectos representados en el diagrama de Pareto.

Se observa la enorme influencia de la temperatura de ensayo en el módulo inicial, seguida del efecto de la concentración de micropartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para E0

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	124673,0	1	124673,0	19,42	0,0000
D:T	5,21007E7	1	5,21007E7	8113,89	0,0000
Error Total	539378,0	84	6421,17		
Total (corr.)	5,26584E7	86			
R-cuadrado = 98,98%					
Error Estándar de Est. = 80,13 MPa					

Prácticamente el 99% de la variación en el módulo inicial puede atribuirse a la temperatura de ensayos, seguida de la concentración de partículas.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$E0 = 1936,58 - 46,46 \cdot NP - 1549,34 \cdot T$$

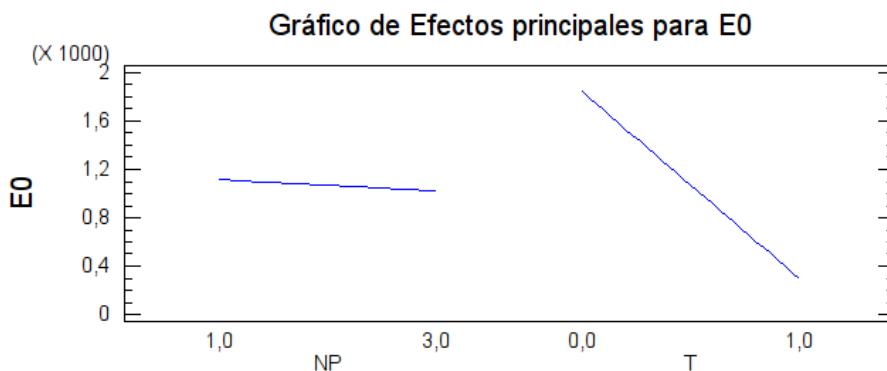


Gráfico de respuesta de la variación del módulo inicial en función de la concentración de las partículas y de la temperatura de ensayo para los valores medios de las restantes variables.

El incremento en la concentración de micropartículas disminuye el módulo inicial, si bien el incremento de la temperatura de ensayo (de Tamb a 110°C) provoca disminuciones 30 veces mayores que las que se consiguen con el incremento de la concentración de partículas. A temperatura elevada, la gran movilidad de las cadenas de la zona amorfa, prácticamente no

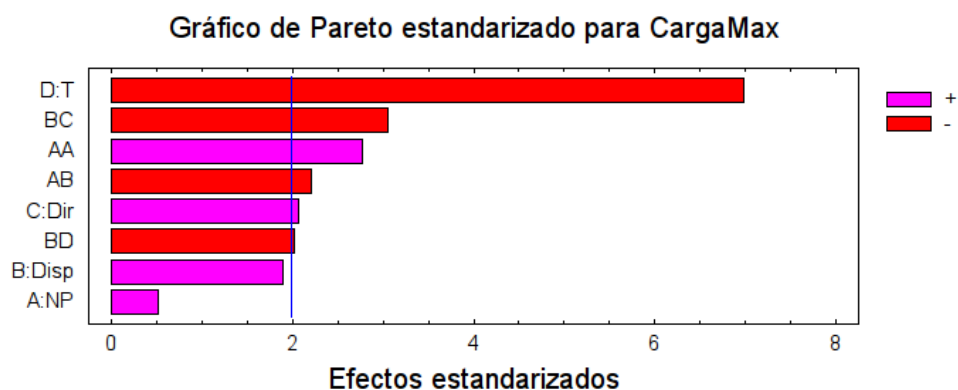
ofrece resistencia a la deformación.

5.3.3.2. CargaMax (carga máxima a la rotura)

- Magnitud de los efectos estimados para CargaMax (N)

```
-----
promedio = 32,96 +/- 1,50
A:NP      = 1,12 +/- 2,12
B:Disp    = 3,29 +/- 1,73
C:Dir     = 3,60 +/- 1,74
D:T       = -12,06 +/- 1,73
AA        = 10,16 +/- 3,67
AB        = -4,68 +/- 2,12
BC        = -5,29 +/- 1,74
BD        = -3,49 +/- 1,73
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 78 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

Se observa el efecto muy relevante de la temperatura sobre este parámetro, si bien aparecen también el efecto de las partículas, de la interacción entre la concentración de dispersante y dirección, y también entre las partículas y el dispersante, y entre la temperatura y el dispersante.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para CargaMax

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	17,7671	1	17,7671	0,28	0,5999
B:Disp	230,492	1	230,492	3,60	0,0615
C:Dir	275,361	1	275,361	4,30	0,0414

D:T	3122,37	1	3122,37	48,76	0,0000
AA	490,042	1	490,042	7,65	0,0071
AB	312,723	1	312,723	4,88	0,0300
BC	595,554	1	595,554	9,30	0,0031
BD	260,313	1	260,313	4,07	0,0472
Error Total	4994,92	78	64,0375		

Total (corr.) 10285,9 86

R-cuadrado = 51,44%

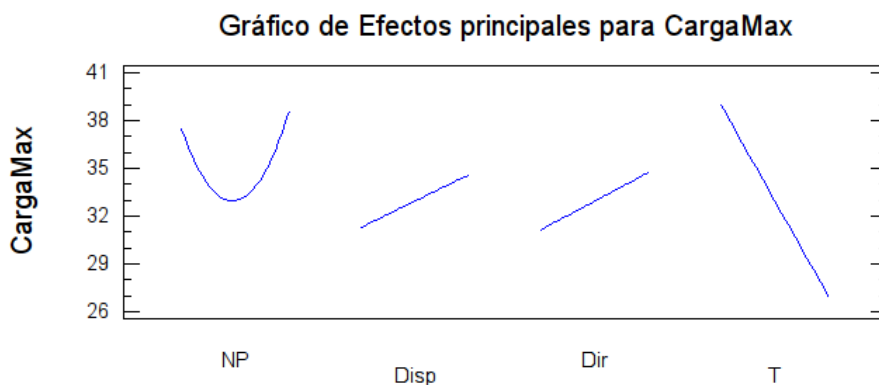
Error Estándar de Est. = 8,00 N

Entre los efectos significativos sobre esta variable, destaca el efecto muy significativo (0%) de la temperatura, y su interacción con el dispersante (5%). La interacción dispersante y dirección es el siguiente en importancia (0,3%), y el efecto de las micropartículas con una significancia del 0,7%, seguida de su interacción con el dispersante con un 3%. Estos efectos incluidos explican algo más del 50% de la variación cuadrática en la carga máxima, incluyéndose en el error experimental el resto de la variación que incluyen las irregularidades en las probetas, preparación de muestras, control de temperatura, y otras variables de ensayo.

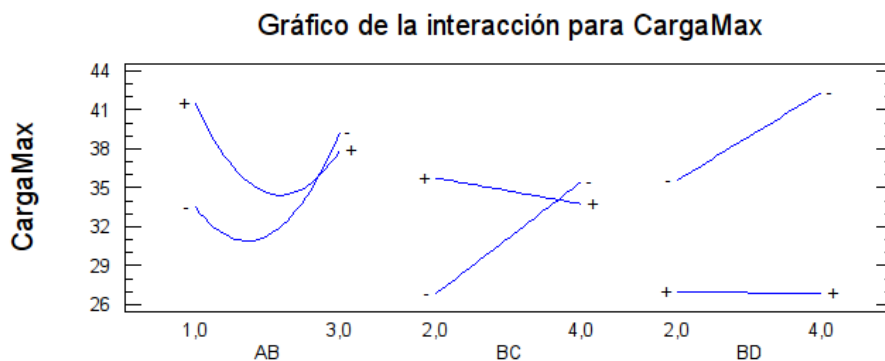
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{CargaMax} = 24,24 - 12,74 \cdot \text{NP} + 10,72 \cdot \text{Disp} + 19,48 \cdot \text{Dir} - 1,60 \cdot \text{T} + 5,08 \cdot \text{NP}^2 - 2,34 \cdot \text{NP} \cdot \text{Disp} - 5,29 \cdot \text{Disp} \cdot \text{Dir} - 3,49 \cdot \text{Disp} \cdot \text{T}$$



Curvas de respuesta de la carga máxima en función de la concentración de partículas, dispersante, dirección y temperatura de ensayo, para valores medios de las restantes variables.



Curvas de respuesta de la carga máxima en función de la concentración de partículas para los niveles extremos de dispersante, en función de la concentración de dispersante para las dos direcciones y las dos temperaturas de ensayo.

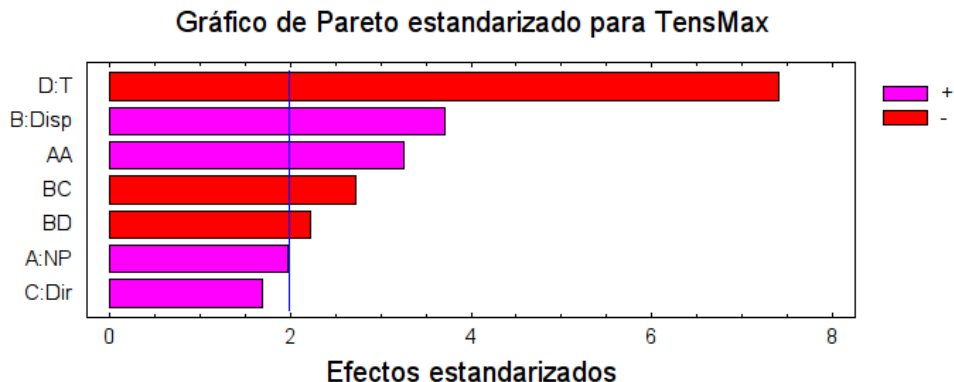
En el primer gráfico se observa la influencia de la componente cuadrática de la concentración de partículas sobre la carga máxima. Los valores más elevados de la carga máxima se obtienen para los niveles extremos de concentración de micropartículas, obteniendo valores más elevados a concentraciones más elevadas de dispersante, en particular al 1% de micropartículas (como muestra el segundo gráfico). La influencia del dispersante es significativa en su interacción con la dirección y la temperatura de ensayo: en dirección longitudinal un incremento en la concentración de dispersante favorece una mayor carga máxima de rotura, mientras que en dirección transversal no se aprecia de manera significativa su efecto. En relación con la temperatura se observa el mismo tipo de interacción: a temperatura ambiente, un incremento en la concentración de dispersante favorece el aumento en la carga máxima de rotura, mientras que a 110°C, la concentración de dispersante no afecta a este parámetro. Y por último, la temperatura de ensayo influye de manera muy significativa en la carga máxima, como era de esperar, puesto que superada la transición vítrea la movilidad de las cadenas de la zona amorfa apenas contribuyen a la resistencia a la tracción.

5.3.3.3. TensMax (tensión máxima de rotura)

- Magnitud de los efectos estimados para TensMax (MPa)

promedio = 33,03 +/- 1,50
 A:NP = 4,18 +/- 2,12
 B:Disp = 6,43 +/- 1,73
 C:Dir = 2,94 +/- 1,74
 D:T = -12,80 +/- 1,73
 AA = 11,98 +/- 3,68
 BC = -4,73 +/- 1,74
 BD = -3,86 +/- 1,73

Los errores estándar están basados en un error total con 79 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

Se observa la gran influencia de la temperatura de ensayo sobre la tensión máxima. También influyen de manera significativa la concentración de dispersante y de micropartículas en su componente lineal y cuadrática, y las interacciones de la concentración de dispersante con la dirección y la temperatura de ensayo.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TensMax

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	250,448	1	250,448	3,89	0,0519
B:Disp	885,13	1	885,13	13,76	0,0004
C:Dir	183,472	1	183,472	2,85	0,0952
D:T	3516,8	1	3516,8	54,68	0,0000
AA	681,684	1	681,684	10,60	0,0017
BC	478,412	1	478,412	7,44	0,0079
BD	318,766	1	318,766	4,96	0,0288
Error Total	5080,64	79	64,3119		
<hr/>					
Total (corr.)	11363,0	86			
R-cuadrado = 55,29%					
Error Estándar de Est. = 8,02 MPa					

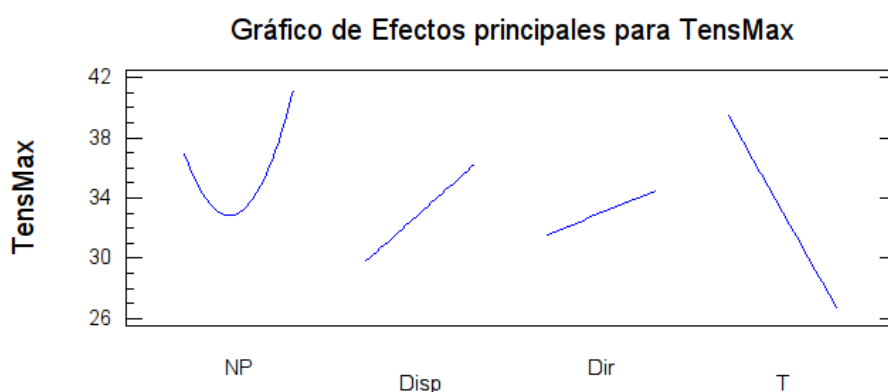
La variable que más influye sobre este parámetro es la temperatura de ensayo (con una significación del 0%), seguida de la concentración de dispersante (significación al 0,04%), el efecto cuadrático de las partículas (0,17%), las interacciones de la concentración de dispersante con la dirección de ensayo (0,8%), y la concentración de dispersante con la temperatura (3%). El nivel de explicación en la variación de este parámetro supera el 55%, y es mayor que el que se

consigue cuando se analiza la carga máxima de rotura, debido a que se ha corregido la variación inherentes a la sección transversal de las muestras sometidas a ensayo.

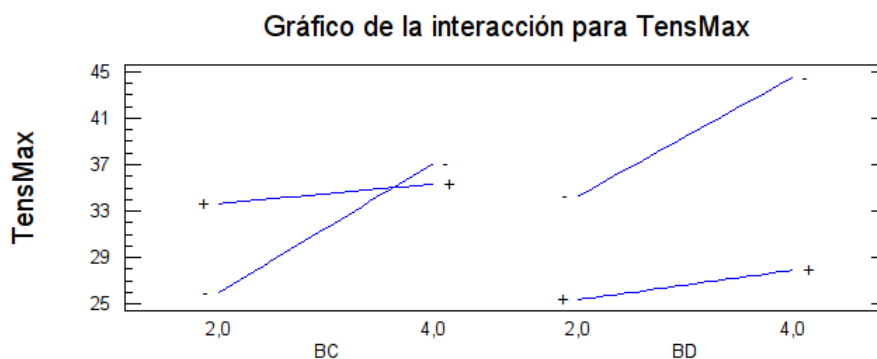
- Ecuación de regresión de ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{TensMax} = 35,21 - 21,87 \cdot \text{NP} + 7,51 \cdot \text{Disp} + 17,14 \cdot \text{Dir} - 1,23 \cdot \text{T} + 5,99 \cdot \text{NP}^2 - 4,73 \cdot \text{Disp} \cdot \text{Dir} - 3,86 \cdot \text{Disp} \cdot \text{T}$$



Curvas de respuesta de la tensión máxima en función de la concentración de partículas, dispersante, dirección y temperatura de ensayo, para valores medios de las restantes variables.



Curvas de respuesta de la tensión máxima en función de la concentración de dispersante para las dos direcciones y las dos temperaturas de ensayo.

En el primer gráfico se ve la influencia de la componente cuadrática de las partículas sobre la tensión máxima, consiguiéndose el valor más elevado al 3% de micropartículas. El efecto relevante de la temperatura también se observa, al hacer disminuir la tensión máxima cuando se ensaya a 110°C. El efecto de la concentración de dispersante que aparece en la primera gráfica se matiza con las interacciones de ella segunda gráfica, de manera que su influencia en el incremento de la tensión máxima es más relevante cuando se ensayan las probetas en dirección

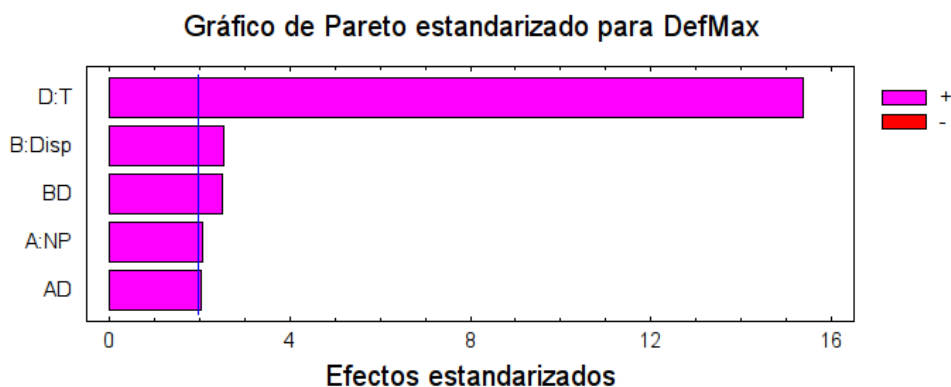
longitudinal, y también cuando los ensayos se efectúan a temperatura ambiente. Aunque con menor intensidad, presenta la misma tendencia cuando los ensayos se efectúan en dirección transversal, o bien a 110°C de temperatura.

5.3.3.4. DefMax (deformación máxima en la rotura)

- Magnitud de los efectos estimados para DefMax (%)

```
-----
promedio = 135,45 +/- 8,66
A:NP      = 43,62  +/- 21,14
B:Disp    = 44,14  +/- 17,29
D:T       = 266,02 +/- 17,32
AD        = 43,09  +/- 21,14
BD        = 43,51  +/- 17,29
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 81 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

Se observa la enorme influencia de la temperatura de ensayo sobre esta variable, y también la influencia positiva de la concentración del dispersante, de su interacción con la temperatura de ensayo, de las micropartículas, y de su interacción con la temperatura de ensayo.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para DefMax

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	27450,3	1	27450,3	4,26	0,0422
B:Disp	41987,5	1	41987,5	6,51	0,0126
D:T	1,51992E6	1	1,51992E6	235,81	0,0000
AD	26788,1	1	26788,1	4,16	0,0447
BD	40794,9	1	40794,9	6,33	0,0139

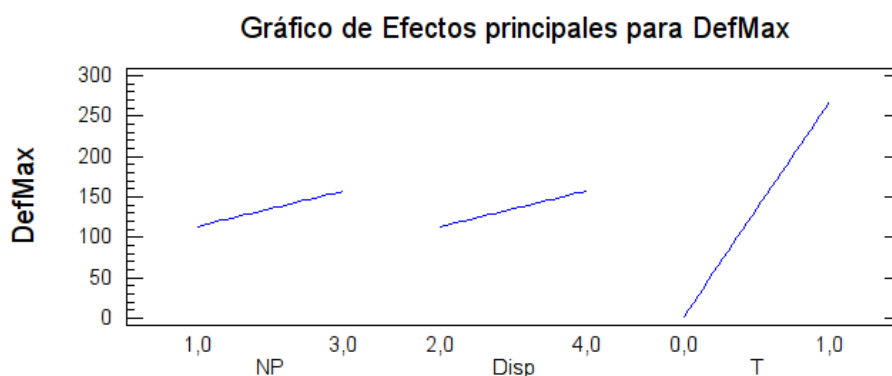
Error Total	522086,0	81	6445,5
<hr/>			
Total (corr.)	2,10606E6	86	
R-cuadrado = 75,21%			
Error Estándar de Est. = 80,28 %			

La mayor significación corresponde al efecto de la temperatura de ensayo, con dos órdenes de magnitud superiores de explicación respecto a los demás parámetros considerados. Sigue en importancia el efecto del dispersante (1,3%) y de su interacción con la temperatura de ensayo (1,4%), seguido de la influencia de las micropartículas y de su interacción con la temperatura de ensayo, que presentan niveles de significación cercanos al 5%.

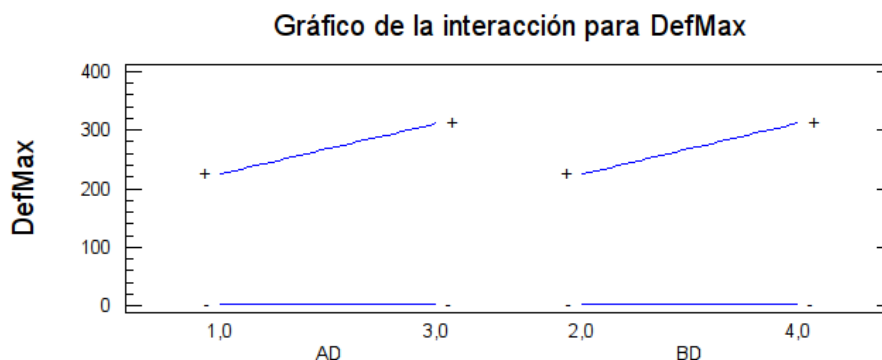
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{DefMax} = 0,96 + 0,26 \cdot \text{NP} + 0,32 \cdot \text{Disp} + 49,31 \cdot \text{T} + 43,09 \cdot \text{NP} \cdot \text{T} + 43,51 \cdot \text{Disp} \cdot \text{T}$$



Curvas de respuesta de la deformación máxima en función de la concentración de partículas, dispersante, y temperatura de ensayo, para valores medios de las restantes variables.



Curvas de respuesta de la deformación máxima en función de la concentración de micropartículas y de dispersante, para las dos temperaturas de ensayo.

En el primer gráfico se observa la influencia de la concentración de partículas y dispersante sobre la deformación máxima de rotura: ésta aumenta con su concentración. En el gráfico inferior este efecto se matiza con el de la temperatura, de manera que la influencia de estos dos factores es claramente visible a 110°C, mientras que a temperatura ambiente, las variaciones que se observan se atribuyen al error experimental. El efecto de la temperatura tan significativo se explica porque a alta temperatura, el ensayo de tracción provoca fenómenos de fluencia que permiten una gran deformación en el material antes de provocar su rotura.

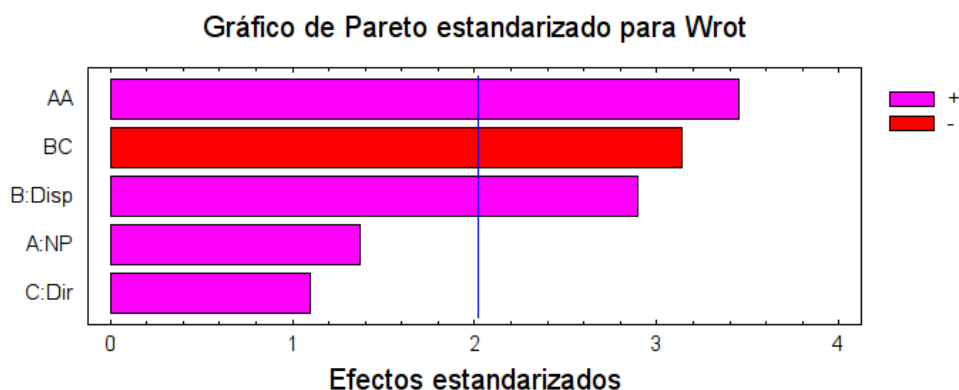
5.3.3.5. Wrot(T=0) (energía de rotura a temperatura ambiente)

Este parámetro se ha analizado por separado a temperatura ambiente, donde no se da ningún fenómeno de fluencia, y a 110°C, donde el trabajo producido durante la deformación de fluencia es la componente más relevante del trabajo de rotura.

- Magnitud de los efectos estimados para Wrot T=0 (mJ)

promedio = 8,00 +/- 1,31
A:NP = 2,67 +/- 1,94
B:Disp = 4,56 +/- 1,57
C:Dir = 1,72 +/- 1,57
AA = 11,28 +/- 3,27
BC = -4,94 +/- 1,57

Los errores estándar están basados en un error total con 39 g.l.



Magnitud de los efectos en el gráfico de Pareto.

Se observan el efecto significativo de la componente cuadrática de la concentración de partículas, y de la concentración del dispersante y su interacción con la dirección de ensayo.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Wrot

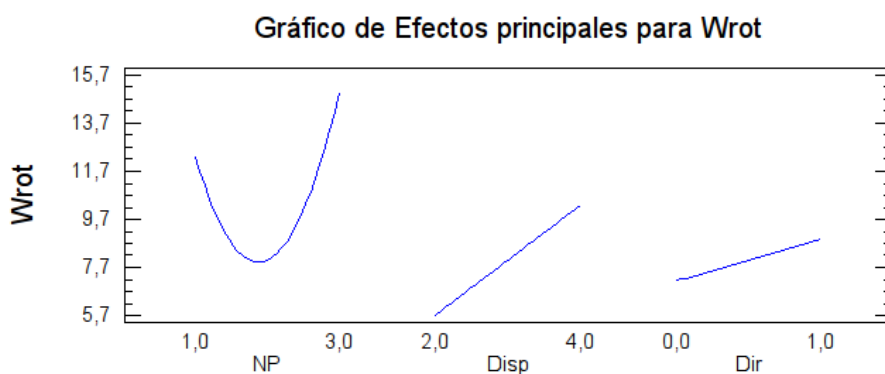
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	51,3778	1	51,3778	1,88	0,1779
B:Disp	229,205	1	229,205	8,40	0,0061
C:Dir	32,7219	1	32,7219	1,20	0,2802
AA	325,218	1	325,218	11,92	0,0014
BC	269,228	1	269,228	9,87	0,0032
Error Total	1064,27	39	27,2889		
Total (corr.)	2005,42	44			
R-cuadrado = 46,93%					
Error Estándar de Est. = 5,22 mJ					

El efecto más significativo corresponde a la componente cuadrática de la concentración de partículas (significación del 0,1%), seguida del efecto de la concentración del dispersante, que se manifiesta de manera particular en su interacción con la dirección de ensayo (0,3%). Estas variables explican cerca del 47% de variación para los ensayos efectuados a temperatura ambiente.

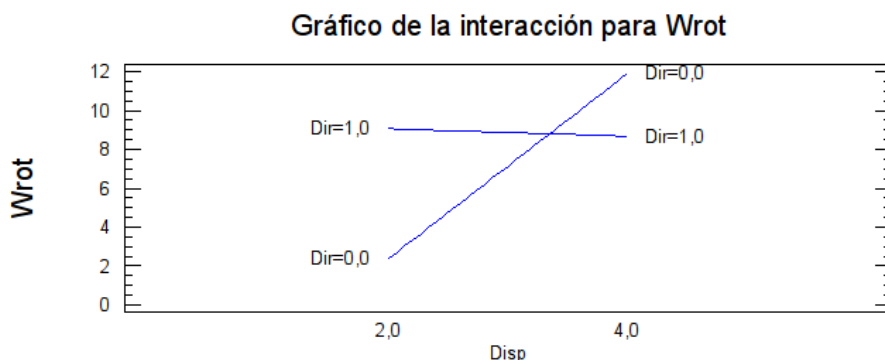
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$Wrot = 12,79 - 21,24 \cdot NP + 4,75 \cdot Disp + 16,55 \cdot Dir + 5,64 \cdot NP^2 - 4,94 \cdot Disp \cdot Dir$$



Curvas de respuesta del trabajo de rotura en función de la concentración de partículas, dispersante, y dirección de ensayo, para valores medios de las restantes variables.



Curva de respuesta del trabajo de rotura en función de la concentración de dispersante, para las dos direcciones de ensayo.

En el primer gráfico se muestra el efecto cuadrático de la concentración de partículas en el trabajo de rotura: el valor máximo se consigue para un 3% de partículas. En cuanto al dispersante, aparece un efecto positivo del mismo en el trabajo de rotura, y en particular, cuando se efectúan los ensayos en dirección longitudinal, como se ve en el segundo gráfico.

5.3.3.6. **Wrot(T=110°C) (trabajo de rotura a 110°C)**

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.3.7. **TensFlu(T=110°C) (tensión de fluencia)**

Como el fenómeno de fluencia se observa únicamente superada la transición vítrea, este parámetro se ha podido medir a 110°C. La tensión de fluencia también se conoce como límite elástico.

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.3.8. **DefFlu(T=110°C) (deformación de fluencia)**

Como el fenómeno de fluencia se observa únicamente superada la transición vítrea, este parámetro se ha podido medir a 110°C. La deformación de fluencia es la deformación máxima que se puede provocar sobre el material sin modificar su estructura interna, de manera que al cesar la

carga aplicada, retornaría a sus dimensiones originales.

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

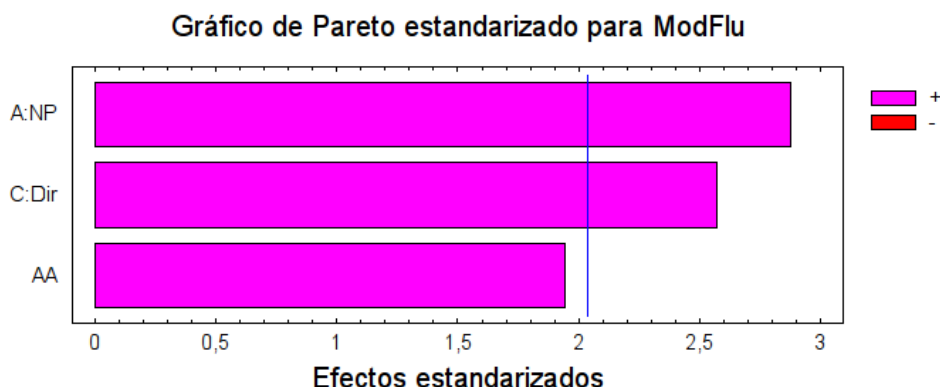
5.3.3.9. ModFlu(T=110°C) (módulo de fluencia)

El módulo de fluencia es la rigidez del material una vez superado el límite elástico, cuando se producen el desplazamiento de las macromoléculas del polímero entre sí.

- Magnitud de los efectos estimados para ModFlu (MPa)

```
-----
promedio = 4,49 +/- 0,25
A:NP      = 0,94 +/- 0,33
C:Dir     = 0,71 +/- 0,28
AA        = 1,18 +/- 0,61
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 33 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

Se observa la significación de la concentración de las partículas y la dirección de ensayo en el módulo de fluencia.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para ModFlu

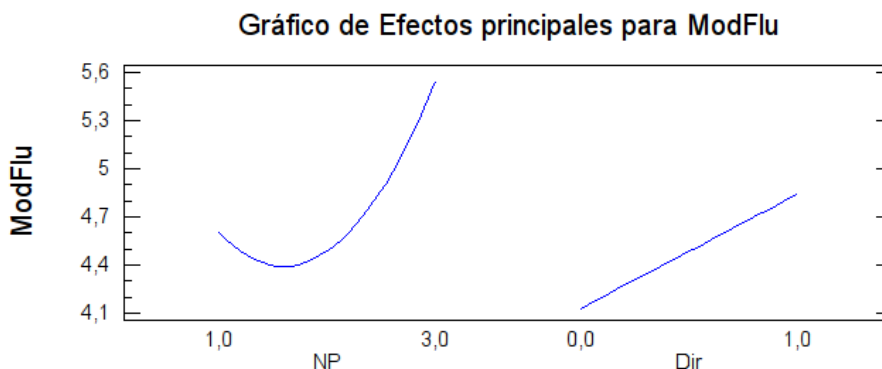
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	5,60409	1	5,60409	8,25	0,0071
C:Dir	4,48824	1	4,48824	6,61	0,0149
AA	2,57143	1	2,57143	3,79	0,0603
Error Total	22,4182	33	0,67934		
Total (corr.)	32,7454	36			
R-cuadrado = 31,54%					
Error Estándar de Est. = 0,82 MPa					

El efecto más significativo sobre esta variable es la concentración de partículas (0,7%), seguido de la dirección de ensayo (1,5%). Estos dos factores explican acumulan más del 30% de la variación en este parámetro, a causa de la variabilidad inherente a la determinación de este parámetro.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{ModFlu} = 5,55 - 1,89 \cdot \text{NP} + 0,71 \cdot \text{Dir} + 0,59 \cdot \text{NP}^2$$



Curvas de respuesta del módulo de fluencia en función de la concentración de partículas, y dirección de ensayo, para valores medios de las restantes variables.

El gráfico muestra el efecto relevante de la concentración de partículas sobre este parámetro, particularmente al 3% de concentración de partículas. También se observa que en sentido transversal, el módulo de fluencia es superior al que se observa en sentido longitudinal.

5.3.4. Influencia de la microanatasa en el comportamiento térmico de los composites de PET: parámetros de la curva de calorimetría diferencial de barrido

	NP	Disp	Tg	Tf	ΔH	%PET	X
4.1	1	2	79,8	246,3	38,38	0,97	33,65
4.2	1	4	75,6	247	49,20	0,95	44,04
4.3	2	2	78	246,7	43,09	0,96	38,17
4.4	2	4	77,2	245,3	46,36	0,94	41,94
4.5	3	2	78,2	244,7	45,02	0,95	40,30
4.6	3	4	77,3	246,3	41,17	0,93	37,64

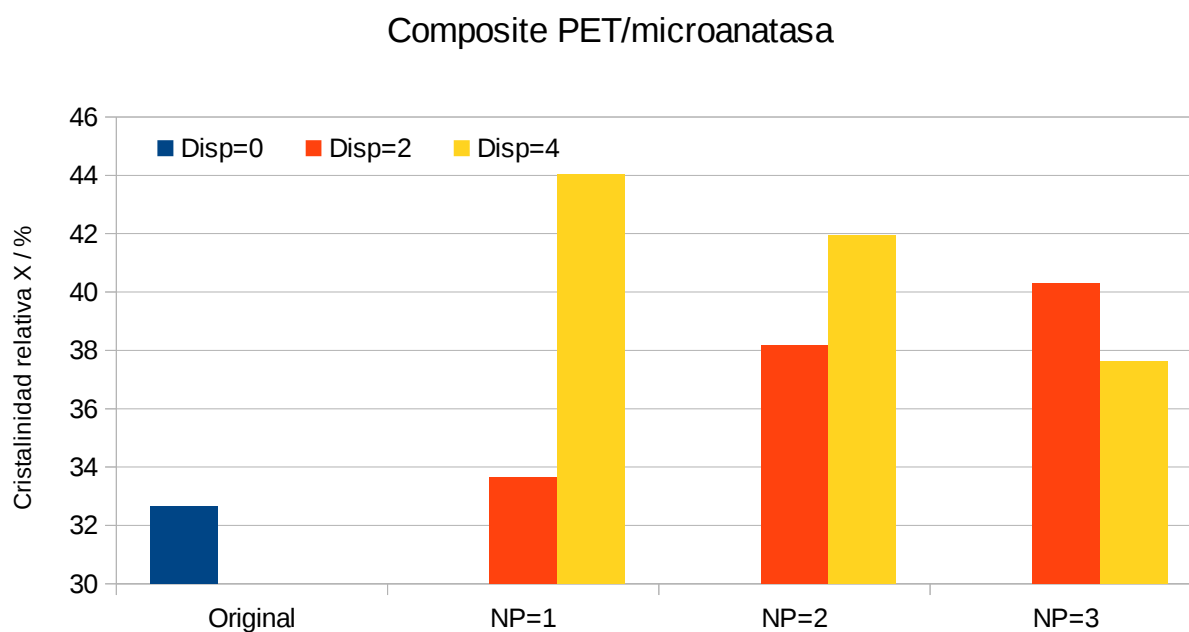
5.3.4.1. Tg (temperatura de transición vítrea)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.4.2. Tm (temperatura de pico de fusión)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo.

5.3.4.3. X (cristalinidad relativa)



Evolución de la cristalinidad relativa del PET reforzado con microanatasa, en función de la

concentración de nanopartículas y dispersante.

En este gráfico se observa que la cristalinidad de los materiales compuestos es superior a la del polímero original en todos los casos. No obstante, se aprecia claramente una interacción muy relevante entre la concentración de micropartículas con la concentración de dispersante. Para una concentración de dispersante del 2%, la concentración de microanatasa favorece de manera significativa la cristalinidad, mientras que para una concentración de dispersante del 4%, la concentración de microanatasa conduce a niveles de cristalinidad que disminuyen con la concentración, de manera que la cristalinidad más elevada se consigue para una concentración del 1% de microanatasa y un 4% de dispersante.

5.4. Resultados experimentales del Nanocarburo de silicio (Serie 7)

5.4.1. Influencia del nanoSiC en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva de desplazamiento

Ref	Bloque	NP	Disp	Direccion	Tamaño	TDon [°C]	TDend [°C]	TDinf [°C]	Dinf [ummin ⁻¹]	D [um]	Tsoft [°C]
7.11	1	1	2	0	0	74,11	92,61	80,73	-20,61	-66,97	173,20
7.31	1	2	2	0	0	73,66	93,90	82,64	-21,48	-71,44	175,46
7.51	1	3	2	0	0	72,66	91,85	80,58	-18,05	-64,30	165,98
7.21	1	1	4	0	0	73,15	91,29	78,41	-20,11	-62,63	173,72
7.41	1	2	4	0	0	74,58	91,24	80,51	-25,06	-73,47	170,37
7.61	1	3	4	0	0	72,82	88,77	82,44	-11,09	-37,83	184,95
7.13	1	1	2	1	0	74,30	87,98	80,58	-22,04	-59,66	171,65
7.33	1	2	2	1	0	74,64	90,01	82,58	-36,12	-122,37	169,03
7.53	1	3	2	1	0	71,93	82,97	76,66	-15,44	-42,75	174,18
7.23	1	1	4	1	0	73,92	89,28	80,13	-24,49	-75,12	172,39
7.43	1	2	4	1	0	73,73	91,71	80,25	-28,34	-91,91	167,17
7.63	1	3	4	1	0	71,39	87,89	82,43	-8,93	-29,36	172,00
7.12	2	1	2	0	0	71,13	88,30	76,88	-30,94	-86,36	171,16
7.32	2	2	2	0	0	74,80	92,31	82,75	-18,57	-61,11	174,80
7.52	2	3	2	0	0	74,46	87,68	82,53	-14,27	-49,17	177,46
7.22	2	1	4	0	0	73,27	91,73	78,28	-22,73	-70,07	171,77
7.42	2	2	4	0	0	74,13	87,31	80,56	-20,63	-61,82	175,30
7.62	2	3	4	0	0	65,29	79,80	70,68	-12,05	-41,98	175,06
7.14	2	1	2	1	0	74,25	89,95	80,14	-14,86	-39,21	175,56
7.34	2	2	2	1	0	74,46	90,10	80,59	-25,56	-77,64	171,75
7.54	2	3	2	1	0	71,59	87,84	78,53	-21,41	-64,06	172,22
7.24	2	1	4	1	0	73,05	89,63	80,20	-17,71	-58,50	174,61
7.44	2	2	4	1	0	72,78	87,25	78,60	-21,37	-73,98	170,26
7.64	2	3	4	1	0	74,06	87,52	82,59	-12,15	-38,87	176,05

{0L 1T} [0nano 1micro]

5.4.1.1. TDon (temperatura onset de la curva de desplazamiento)

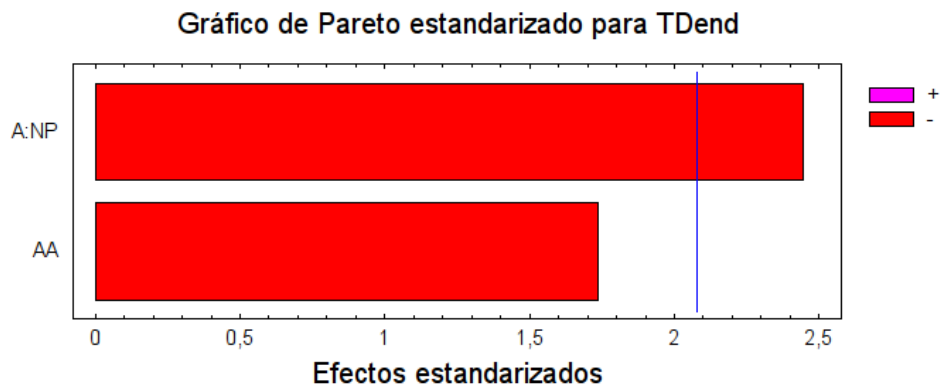
La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo. El valor medio para este parámetro es de 73,1°C, y su variabilidad intercuartílica oscila entre 72,7°C y 74,3°C.

5.4.1.2. TDend (temperatura endset de la curva de desplazamiento)

- Magnitud de los efectos estimados para Tdend (°C)

```
-----
promedio = 90,48 +/- 0,96
A:NP      = -3,31 +/- 1,35
AA        = -4,07 +/- 2,34
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 21 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

El único efecto significativo sobre este parámetro es la concentración de nanopartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TDend

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	43,7252	1	43,7252	5,98	0,0234
AA	22,1001	1	22,1001	3,02	0,0968
Error Total	153,62	21	7,31524		
Total (corr.)	219,445	23			

R-cuadrado = 30,00%

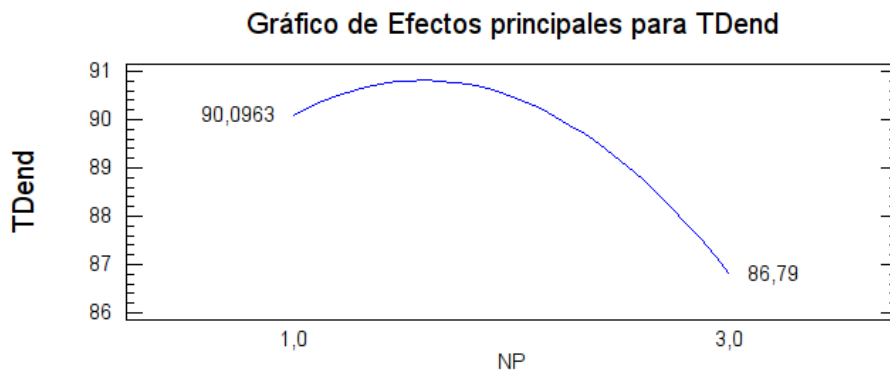
Error Estándar de Est. = 2,70 °C

El efecto significativo sobre esta variable es únicamente la concentración de nanopartículas en su componente lineal. Se ha mantenido la componente cuadrática por cuanto su nivel de significación es ligeramente inferior al 10%. Se ve como la concentración de partículas explica el 30% de la variabilidad de este parámetro.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TDend = 85,64 + 6,49 \cdot NP - 2,04 \cdot NP^2$$



Curva de respuesta de TDend en función de la concentración de dispersante para los valores medios de las demás variables.

El valor más bajo de esta variable se obtiene para concentraciones de nanopartículas de carburo de silicio del 3%.

5.4.1.3. TDinf (punto de inflexión de la curva de desplazamiento)

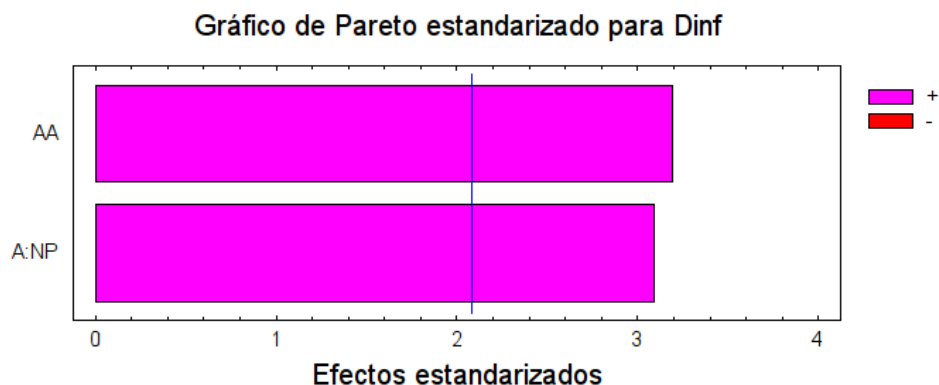
La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo. El valor medio de esta variable es de 80°C, y su variabilidad intercuartílica oscila entre 78,6°C y 82,4°C.

Dinf (velocidad máxima de desplazamiento en función de la temperatura)

- Magnitud de los efectos estimados para Dinf ($\mu\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\times 10$)

```
-----
promedio = -24,64 +/- 1,72
A:NP      = 7,51   +/- 2,43
AA        = 13,42  +/- 4,21
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 21 g.l.



Magnitud de los efectos estimados en el diagrama de Pareto.

Se observa que la concentración de nanopartículas en sus componentes lineal y cuadrática son las únicas variables que influyen de manera significativa en este parámetro.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Dinf

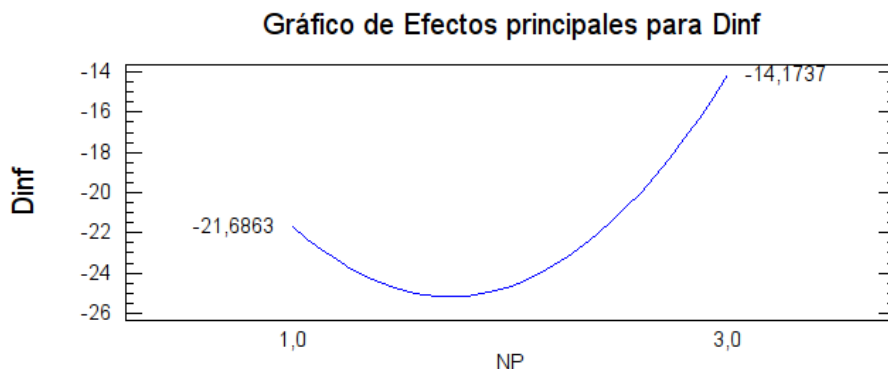
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	225,751	1	225,751	9,57	0,0055
AA	240,218	1	240,218	10,18	0,0044
Error Total	495,479	21	23,5942		
<hr/>					
Total (corr.)	961,447	23			
R-cuadrado = 48,47%					
Error Estándar de Est. = 4,86 $\mu\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\times 10$					

La concentración de nanopartículas es significativa en sus dos componentes al nivel del 0,5%.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Dinf} = -5,31 - 23,09 \cdot \text{NP} + 6,71 \cdot \text{NP}^2$$



Curva de respuesta de Dinf en función de la concentración de nanopartículas para los valores medios de las restantes variables.

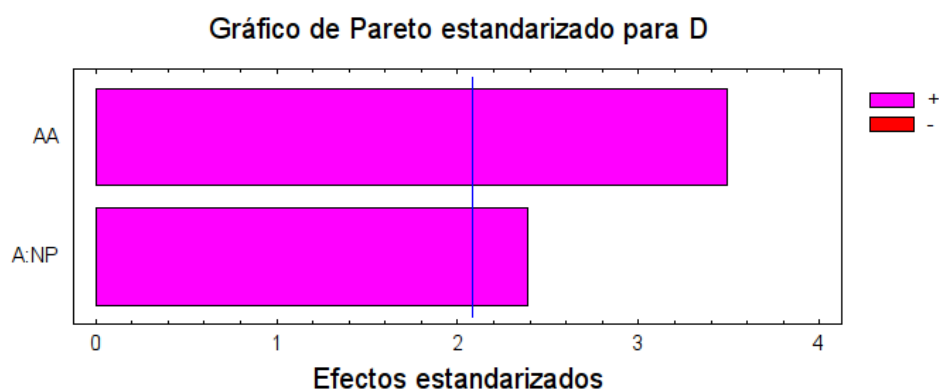
El gráfico muestra que la máxima pendiente se consigue a valores intermedios de nanopartículas, en que la velocidad de deformación del material sometido a ensayo es máxima.

5.4.1.4. D (estabilidad dimensional térmica de la muestra)

- Magnitud de los efectos estimados para D (μm)

 promedio = -79,22 +/- 5,56
 A:NP = 18,78 +/- 7,87
 AA = 47,58 +/- 13,63

Los errores estándar están basados en un error total con 21 g.l.



Magnitud de los efectos estimados en el diagrama de Pareto.

Se observa que la concentración de partículas es significativa en su componente lineal y cuadrática.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para D

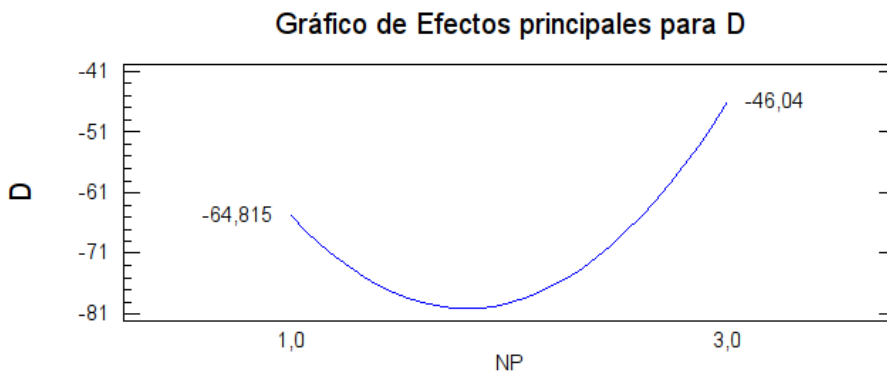
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	1410,0	1	1410,0	5,70	0,0265
AA	3018,48	1	3018,48	12,19	0,0022
Error Total	5199,01	21	247,572		
Total (corr.)	9627,48	23			
R-cuadrado = 46,00%					
Error Estándar de Est. = 15,73 µm					

La concentración de nanopartículas explica el 46% de la variabilidad en la estabilidad dimensional térmica de las muestras preparadas con nano carburo de silicio.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$D = -2,83 - 85,77 \cdot NP + 23,79 \cdot NP^2$$



Curva de respuesta de D en función de la concentración de nanopartículas para los valores medios de las restantes variables.

Como en el caso anterior, la máxima deformación se consigue para el valor intermedio de concentración de nanopartículas.

5.4.1.5. Tsoft (temperatura de reblandecimiento previo a la fusión)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que

puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño

experimental, que ninguno de ellos resulta significativo. La temperatura media de reblandecimiento se sitúa alrededor de los 173°C, con un rango intercuartílico entre 171°C y 175°C

5.4.2. Influencia del nanoSiC en el comportamiento termomecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del Módulo de Young y del ángulo de desfase

Ref	Bloque	NP	Disp	Dirección	Tamaño	E _{min} [MPa]	E _{max} [MPa]	TE _{on} [°C]	TE _{end} [°C]	TE _{inf} [°C]	E _{inf}	T _{φmin} [°C]	T _{φmax} [°C]
7.11	1	1	2	0	0	211,75	1589,38	69,54	85,81	75,40	-736,46	86,37	140,32
7.31	1	2	2	0	0	226,04	1572,12	64,73	87,31	74,08	-519,45	86,14	141,14
7.51	1	3	2	0	0	198,07	1858,42	64,16	82,10	74,24	-752,49	85,22	141,05
7.21	1	1	4	0	0	218,90	2013,60	65,88	84,05	73,09	-829,40	85,83	139,59
7.41	1	2	4	0	0	223,89	2133,80	66,69	84,12	74,24	-948,63	87,05	139,14
7.61	1	3	4	0	0	233,96	2208,04	59,09	80,35	67,70	-798,77	86,98	139,14
7.13	1	1	2	1	0	219,94	1762,60	70,42	85,74	76,28	-802,38	87,03	155,66
7.33	1	2	2	1	0	145,63	1466,22	66,64	82,65	73,25	-665,02	86,23	138,18
7.53	1	3	2	1	0	244,42	2090,43	66,44	82,78	73,34	-907,77	87,17	137,05
7.23	1	1	4	1	0	216,18	1697,68	67,61	85,18	74,00	-717,33	87,54	133,46
7.43	1	2	4	1	0	166,21	1700,80	65,18	83,18	72,87	-709,16	86,72	139,48
7.63	1	3	4	1	0	250,11	1993,50	61,77	83,60	70,15	-641,43	84,91	146,87
7.12	2	1	2	0	0	201,13	1381,77	65,78	86,58	72,54	-475,63	86,35	139,32
7.32	2	2	2	0	0	223,23	1976,02	65,63	83,29	72,45	-804,74	86,23	139,12
7.52	2	3	2	0	0	201,70	1866,31	64,21	82,67	72,22	-769,05	86,16	140,07
7.22	2	1	4	0	0	185,93	1807,29	66,13	83,66	73,80	-774,50	85,72	139,43
7.42	2	2	4	0	0	177,37	1728,85	66,11	84,22	74,23	-741,41	87,02	140,94
7.62	2	3	4	0	0	218,28	1592,66	58,79	77,57	66,15	-578,73	85,12	149,92
7.14	2	1	2	1	0	205,92	1780,89	63,05	85,84	74,84	-606,13	86,74	139,51
7.34	2	2	2	1	0	149,14	1564,04	67,56	83,71	74,42	-727,72	86,23	137,99
7.54	2	3	2	1	0	207,80	2106,09	65,78	83,34	73,36	-876,21	86,17	137,10
7.24	2	1	4	1	0	207,25	1936,33	66,15	83,39	73,75	-819,75	86,62	139,33
7.44	2	2	4	1	0	235,16	2283,21	64,55	82,62	72,27	-909,36	86,21	140,11
7.64	2	3	4	1	0	249,09	2504,70	60,55	80,57	68,32	-934,83	85,07	140,96

{OL 1T} [0nano 1micro]

[Mpamin^-1]

5.4.2.1. ΔE TMA =(E_{max}-E_{min})/E_{min}: caída del módulo de Young en el ensayo de TMA

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que

puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño

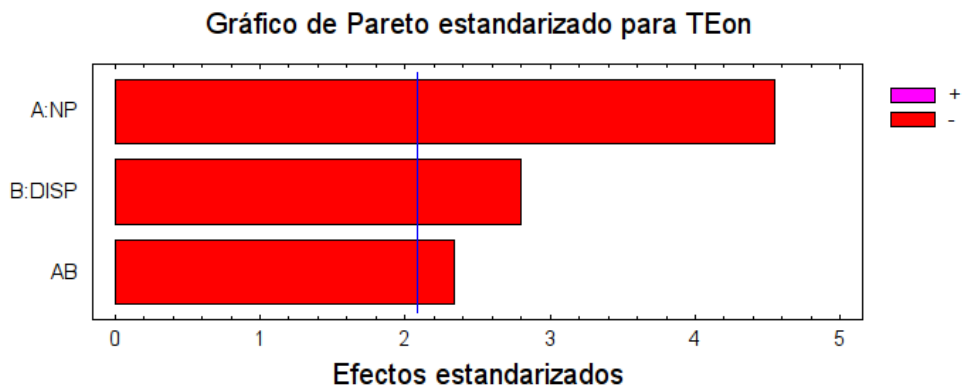
experimental, que ninguno de ellos resulta significativo. La caída media del valor del módulo de Young con la temperatura es de unas 8 veces, con un rango intercuartílico de entre 7 y 8,7 veces.

5.4.2.2. TE_{on} (temperatura onset del módulo de Young)

- Magnitud de los efectos estimados para TE_{on} (°C)

promedio = 65,10 +/- 0,38
A:NP = -4,22 +/- 0,93
B:DISP = -2,12 +/- 0,76
AB = -2,17 +/- 0,93

Los errores estándar están basados en un error total con 20 g.l.



Magnitud de los efectos estimados en el diagrama de Pareto.

Se observa la influencia significativa, tanto de la concentración de nanopartículas, como la de dispersante y su interacción en la temperatura de inicio de la caída del módulo de Young.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TEon

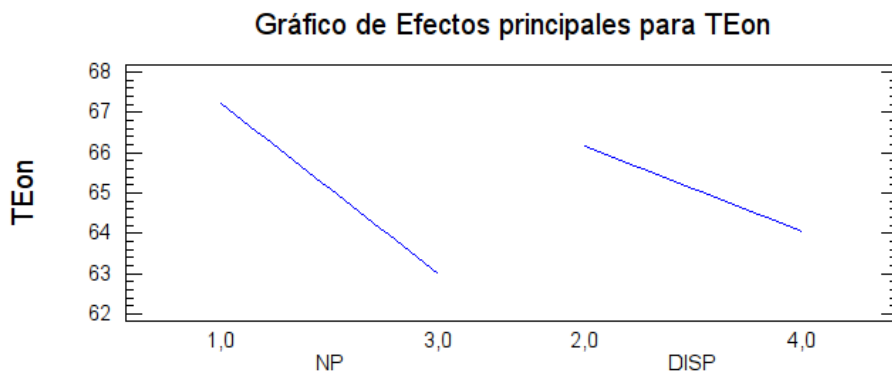
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	71,2758	1	71,2758	20,66	0,0002
B:DISP	26,9664	1	26,9664	7,81	0,0112
AB	18,8573	1	18,8573	5,46	0,0299
Error Total	69,0126	20	3,45063		
<hr/>					
Total (corr.)	186,112	23			
R-cuadrado = 62,92%					
Error Estándar de Est. = 1,86 °C					

La variable más significativa es la concentración de nanopartículas (0,02%), seguida de la concentración de dispersante, significativa al 1%, y de la interacción entre ambas variables, significativa al 3%. Estos factores explican el 63% de la variabilidad de la respuesta.

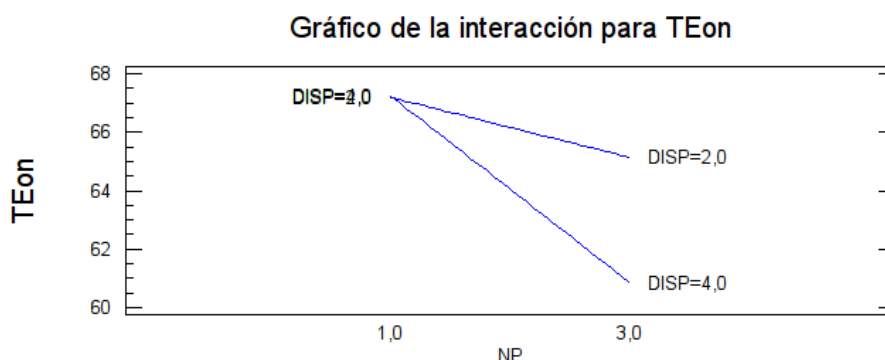
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TEon = 65,99 + 1,15 \cdot NP + 1,11 \cdot DISP - 1,09 \cdot NP \cdot DISP$$



Curva de respuesta de TEon en función de las nanopartículas y dispersante para los valores medios de las restantes variables.



Efecto sobre TEon de la concentración de las nanopartículas para los dos niveles extremos del dispersante.

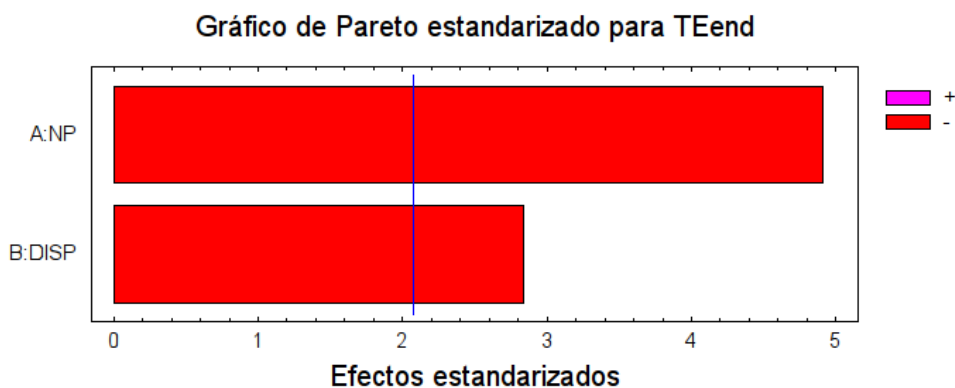
En el primer gráfico se observa como el incremento en la concentración tanto de nanopartículas como de dispersante, hacen disminuir la temperatura de inicio de caída del módulo de Young. En el segundo gráfico, se aprecia como la cocentración de nanopartículas afectan de manera más intensa a esta caída para una concentración del dispersante del 4%. A un 1% de nanopartículas, no se aprecian diferencias en las concentraciones de dispersante.

5.4.2.3. TEend (temperatura de fin de la caída del módulo de Young)

- Magnitud de los efectos estimados para TEend (°C)

```
-----
promedio = 83,51 +/- 0,28
A:NP      = -3,41 +/- 0,69
B:DISP    = -1,61 +/- 0,57
-----
```

Los errores estándar están basados en un error total con 21 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

Se observa que los factores significativos para esta variable son las concentraciones de nanopartículas y dispersante.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TEend

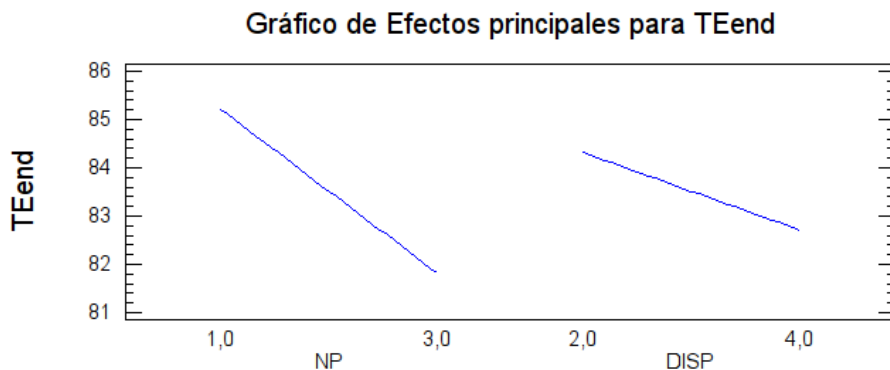
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	46,4783	1	46,4783	24,14	0,0001
B:DISP	15,5365	1	15,5365	8,07	0,0098
Error Total	40,4406	21	1,92574		
Total (corr.)	102,455	23			
R-cuadrado = 60,53%					
Error Estándar de Est. = 1,39 °C					

La concentración de nanopartículas es significativa al 0,01%, y de dispersante es significativa al 1%, explicando ambas más del 60% de la variación de este parámetro.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TE_{end} = 89,34 - 1,70 \cdot NP - 0,80 \cdot DISP$$



Curva de respuesta de TEend en función de las nanopartículas y dispersante para los valores medios de las restantes variables.

La concentración de partículas hace disminuir en más de 3°C la temperatura de fin de la caída de módulo de Young, mientras que la concentración de dispersante la hace disminuir en una magnitud que no llega a 2°C.

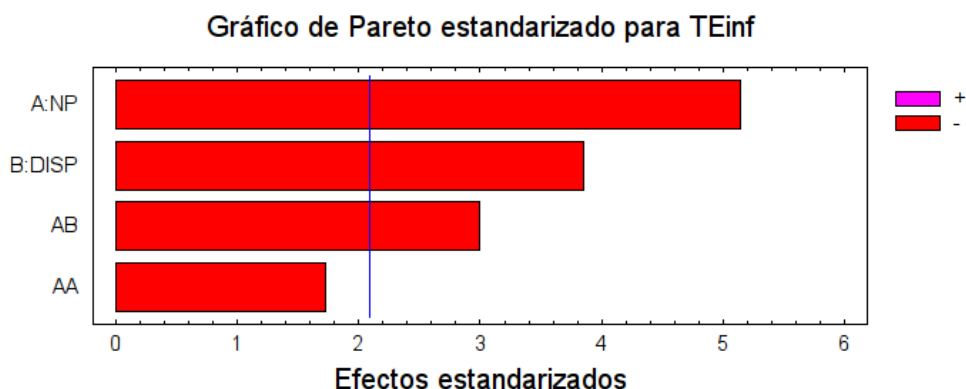
5.4.2.4. TEinf (temperatura del punto de inflexión en la caída del módulo de Young)

- Magnitud de los efectos estimados para TEinf (°C)

```

promedio = 73,48 +/- 0,49
A:NP      = -3,53 +/- 0,69
B:DISP    = -2,15 +/- 0,56
AA        = -2,06 +/- 1,19
AB        = -2,05 +/- 0,69
  
```

Los errores estándar están basados en un error total con 19 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

Los efectos significativos en esta variable son la concentración de nanopartículas y dispersante, y

la interacción entre ambas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para TEinf

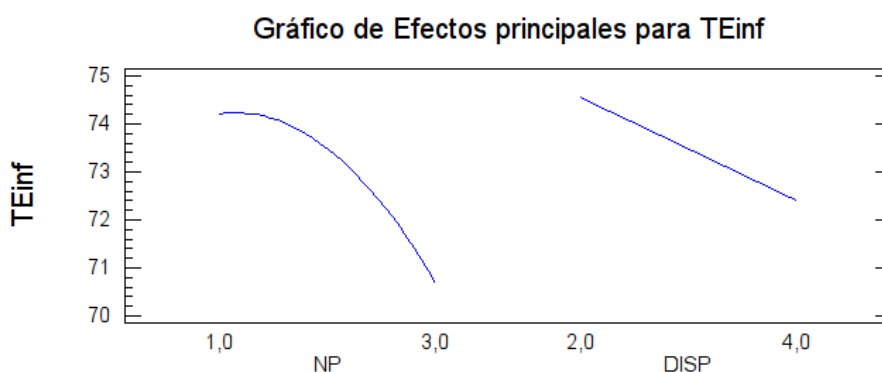
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	49,773	1	49,773	26,45	0,0001
B:DISP	27,8426	1	27,8426	14,79	0,0011
AA	5,6307	1	5,6307	2,99	0,0999
AB	16,851	1	16,851	8,95	0,0075
Error Total	35,7597	19	1,88209		
Total (corr.)	135,857	23			
R-cuadrado = 73,68%					
Error Estándar de Est. = 1,37 °C					

El efecto más significativo corresponde a la concentración de nanopartículas (0,01%), seguido del efecto del dispersante (significativo al 0,1%), y de la interacción entre ambos parámetros, significativa al 1%. En total explican más del 73% de la variabilidad de esta respuesta.

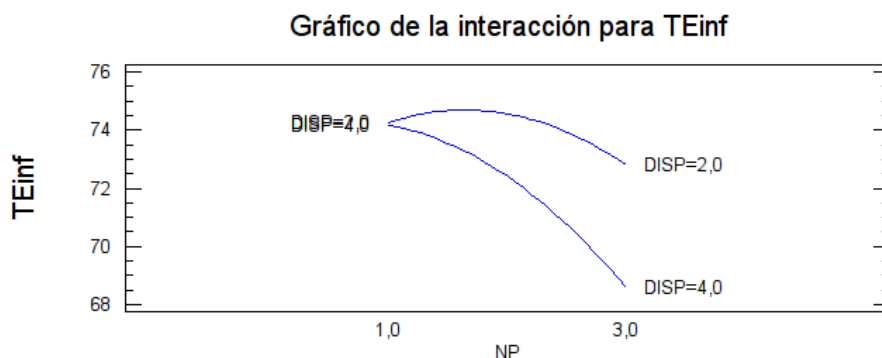
- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$TE_{inf} = 69,97 + 5,43 \cdot NP + 0,98 \cdot DISP - 1,03 \cdot NP^2 - 1,03 \cdot NP \cdot DISP$$



Curva de respuesta de TEinf en función de las nanopartículas y el dispersante para los valores medios de las restantes variables.



Efecto sobre TEinf de la concentración de las nanopartículas para los valores extremos de la concentración de dispersante.

Se aprecia la disminución de la temperatura donde se produce la máxima velocidad de caída del módulo de Young, cuando aumenta tanto la concentración de nanopartículas como la concentración de dispersante. En el gráfico inferior, se aprecia como la concentración de nanopartículas influye de manera más intensa en esta caída, cuando la concentración de dispersante es más elevada. Para un 1% de nanopartículas, no se aprecian diferencias entre las dos concentraciones de dispersante.

5.4.2.5. EINF (punto de inflexión de la curva del módulo de Young)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo. La velocidad de caída media es de 75,19 Mpa/°C, con un rango intercuartílico de entre 68,7 MPa/°C y 82,5 Mpa/°C.

5.4.2.6. T_{Ymin} (temperatura a la que se encuentra el ángulo mínimo de desfase)

La variabilidad del error experimental es tan grande en comparación con la que puede atribuirse a los efectos de los factores controlados en el diseño experimental, que ninguno de ellos resulta significativo. El valor medio de esta temperatura es de 86,3 °C, con un rango intercuartílico entre 86 °C y 86,9 °C.

5.4.2.7. T_{Ymax} (temperatura del ángulo máximo de desfase del módulo de Young)

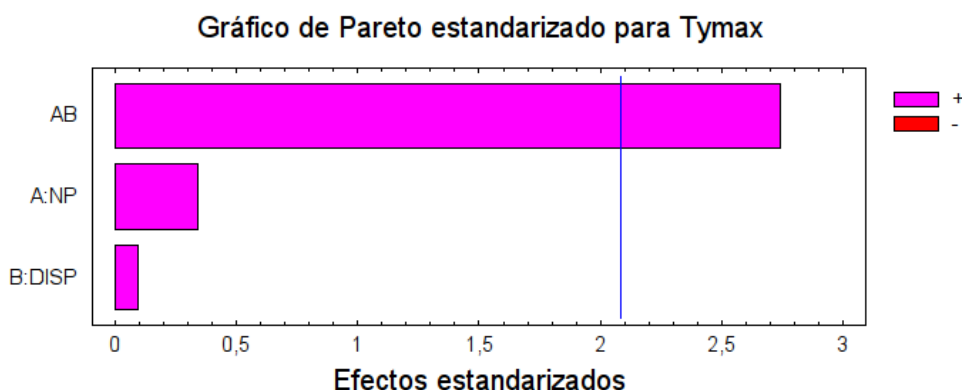
T_{Ymax} es la temperatura a la cual la fuerza aplicada y la deformación inducida vuelven a estar en fase, dado que la disipación de energía en la fase amorfa

vuelve a ser mínima, en relación con la energía elástica almacenada por la muestra. En esta zona el comportamiento viscoelástico de la muestra es mínimo, similar a su comportamiento en estado vítreo.

- Magnitud de los efectos estimados para Tymax (°C)

promedio = 140,62 +/- 0,83
A:NP = 0,69 +/- 2,03
B:DISP = 0,16 +/- 1,66
AB = 5,58 +/- 2,03

Los errores estándar están basados en un error total con 20 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

El único efecto significativo sobre este parámetro corresponde con la interacción entre las nanopartículas y el dispersante.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tymax

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:NP	1,91823	1	1,91823	0,12	0,7370
B:DISP	0,14415	1	0,14415	0,01	0,9266
AB	124,434	1	124,434	7,52	0,0125
Error Total	330,849	20	16,5424		

Total (corr.)	457,345	23			
R-cuadrado = 27,66%					
Error Estándar de Est. = 4,07 °C					

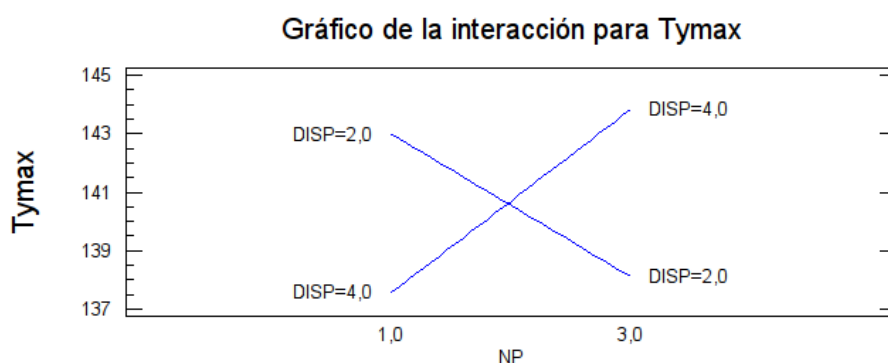
El único efecto significativo al 1% es la interacción entre partículas y dispersante, que explica el

28% de la variación de este parámetro.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$T_{\max} = 156,43 - 8,02 \cdot NP - 5,5 \cdot DISP + 2,79 \cdot NP \cdot DISP$$



Curva de respuesta de T_{max} en función de la concentración de nanopartículas para los niveles extremos de dispersante.

En el gráfico se observa que para un 2% de dispersante, la concentración de nanopartículas hace disminuir la temperatura a la cual la tensión aplicada y la deformación del ensayo de flexión vuelven a estar en fase después de superada la transición vítrea, mientras que para una concentración del 4% de dispersante, la concentración de nanopartículas hace aumentar este parámetro.

5.4.3. Influencia del nanoSiC en el comportamiento mecánico de los composites de PET: parámetros de la curva del ensayo de tracción a temperatura ambiente y a 110°C

La dificultad en la preparación de las muestras de tracción, permitieron ensayar las combinaciones experimentales correspondientes a: concentraciones de nanopartículas del 1% y el 2%, con concentraciones de dispersante del 2% y el 4%. Por lo tanto, las muestras de que se disponen permitieron estudiar el efecto de la concentración de nanopartículas, la dirección y temperatura de ensayo, para una concentración de dispersante del 4%; mientras que el efecto de la concentración de dispersante, la dirección y temperatura de ensayo sólo se pudo estudiar para una

concentración de nanopartículas del 2%. En las otras combinaciones experimentales fue imposible cortar muestras para efectuar ensayos de tracción, debido a la fragilidad de este material.

Ref.	NP	Disp	Dirección	[0L 1T]	T [0_Amb 1_110]	Carga máx. [N]	Tensión máx. [Mpa]	Def. Máx. [%]	Mód. Young [Mpa]	Erotura [mJ]	Tensión fluencia [Mpa]	Def. Fluencia [%]	Mod. Refuerzo [Mpa]
PET7.21	1	4	0	0	0	16,13	19,20	1,07	1942,74	1,81	0,00	0,00	
PET7.22	1	4	0	0	0	22,04	26,24	1,37	1909,99	3,23	0,00	0,00	
PET7.23	1	4	0	0	0	23,32	25,91	1,32	1966,10	3,32	0,00	0,00	
PET7.24	1	4	0	0	0	24,08	26,76	1,36	1972,00	3,48	0,00	0,00	
PET7.25	1	4	1	0	0	23,13	28,21	1,35	2087,96	3,41	0,00	0,00	
PET7.26	1	4	1	0	0	28,93	34,44	1,63	2120,52	5,02	0,00	0,00	
PET7.27	1	4	1	0	0	31,45	34,19	1,63	2101,79	5,54	0,00	0,00	
PET7.28	1	4	1	0	0	26,88	28,01	1,44	1953,98	4,14	0,00	0,00	
PET7.31	2	2	0	0	0	32,79	38,12	2,05	1858,32	6,95	0,00	0,00	
PET7.32	2	2	0	0	0	35,79	42,61	2,31	1841,82	8,42	0,00	0,00	
PET7.33	2	2	0	0	0	44,39	50,44	2,56	1990,94	11,77	0,00	0,00	
PET7.34	2	2	0	0	0	38,13	42,37	2,11	2030,22	8,53	0,00	0,00	
PET7.35	2	2	1	0	0	31,47	37,47	1,83	2044,53	6,05	0,00	0,00	
PET7.36	2	2	1	0	0	33,18	38,58	1,93	2001,71	6,65	0,00	0,00	
PET7.37	2	2	1	0	0	36,27	37,78	1,94	1955,94	7,41	0,00	0,00	
PET7.38	2	2	1	0	0	37,21	37,97	1,89	2028,12	7,49	0,00	0,00	
PET7.41	2	4	0	0	0	23,26	27,70	1,52	1845,37	3,55	0,00	0,00	
PET7.42	2	4	0	0	0	29,43	35,03	1,87	1868,82	5,73	0,00	0,00	
PET7.43	2	4	0	0	0	27,90	30,33	1,68	1874,13	5,07	0,00	0,00	
PET7.44	2	4	0	0	0	14,37	16,71	1,78	1948,62	15,50	0,00	0,00	
PET7.45	2	4	1	0	0	19,01	22,63	1,30	1919,27	2,63	0,00	0,00	
PET7.46	2	4	1	0	0	20,67	24,03	1,35	1886,35	2,84	0,00	0,00	
PET7.47	2	4	1	0	0	40,15	42,71	2,21	1961,56	9,30	0,00	0,00	
PET7.48	2	4	1	0	0	32,60	33,96	1,80	1890,28	6,11	0,00	0,00	
PET7.21	1	4	0	1	1	14,43	15,27	5,88	340,47	9,59	0,00	0,00	
PET7.22	1	4	0	1	1	17,52	18,13	7,59	358,01	15,74	0,00	0,00	
PET7.23	1	4	1	1	1	18,34	21,30	10,18	355,36	22,86	0,00	0,00	
PET7.24	1	4	1	1	1	13,71	15,19	5,23	382,86	8,13	0,00	0,00	
PET7.25	1	4	1	1	1	19,95	19,79	8,26	352,98	19,48	0,00	0,00	
PET7.26	1	4	1	1	1	30,02	33,63	250,98	316,00	1485,84	21,79	11,14	
PET7.31	2	2	0	1	1	14,14	14,96	6,07	337,64	9,86	0,00	0,00	
PET7.32	2	2	0	1	1	11,87	12,02	4,38	349,72	5,83	0,00	0,00	
PET7.33	2	2	0	1	1	14,43	15,62	6,41	342,27	10,66	0,00	0,00	
PET7.34	2	2	0	1	1	13,92	14,10	5,89	320,46	9,33	0,00	0,00	
PET7.35	2	2	1	1	1	26,62	30,92	236,08	304,26	1018,46	20,87	11,32	4,47
PET7.36	2	2	1	1	1	24,07	27,29	162,65	307,58	671,38	20,72	12,15	4,37
PET7.37	2	2	1	1	1	34,46	34,91	280,36	309,96	1507,66	21,91	12,61	4,86
PET7.38	2	2	1	1	1	31,26	28,08	204,71	271,64	1068,03	20,64	12,79	3,88
PET7.41	2	4	1	1	1	21,89	25,42	23,23	322,79	163,42	21,30	11,81	36,08
PET7.42	2	4	1	1	1	19,45	22,58	11,40	313,35	27,03	0,00	0,00	
PET7.43	2	4	1	1	1	18,96	19,21	7,83	367,14	17,58	0,00	0,00	
PET7.44	2	4	1	1	1	26,74	25,47	19,12	303,34	203,57	22,56	12,54	44,22

5.4.3.1. Carga_Max (resistencia a la rotura)

De las combinaciones experimentales obtenidas a un 4% de dispersante, se ha estudiado el efecto de la concentración de nanopartículas, la dirección y la temperatura de ensayo sobre este parámetro. Aplicando la técnica de análisis de la varianza, el incremento de la concentración de partículas del 1 al 2% no resultó significativo sobre este parámetro, mientras que la dirección y la temperatura de ensayo presentaron una cierta significación. Los valores medios de carga de rotura de estas muestras en función de la concentración de nanopartículas, dirección y temperatura de ensayo fueron los siguientes:

Resistencia a la rotura (media y error estándar) en N

Nivel	Nº ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	26	22,20	
%NP			
1	14	21,76	1,69
2	12	22,64	1,93
Dirección			
Longitudinal	10	19,53	2,15
Transversal	16	24,87	1,55
Temperatura			
Ambiente	16	25,21	1,55
110°C	10	19,19	2,15

5.4.3.2. Tens_Max (tensión máxima a la rotura)

Los resultados obtenidos en este parámetro son similares a los que se han obtenido en la carga de rotura. En este caso, los niveles de significación de la dirección de ensayo y la temperatura, aparecen claramente significativos, como se aprecia en el cuadro de análisis de la varianza adjunto.

Análisis de la Varianza para Tens_Max [MPa]

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFECTOS PRINCIPALES					
A:NP	7,965	1	7,965	0,23	0,6337
B:Dirección	147,98	1	147,98	4,34	0,0491
C:Temperatura	383,317	1	383,317	11,24	0,0029
RESIDUOS	750,528	22	34,1149		
TOTAL (CORREGIDO)	1212,04	25			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

Tensión máxima a la rotura (media y error estándar) en MPa

Nivel	Nº ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	26	24,33	
%NP			
1	14	23,77	1,59
2	12	24,89	1,82
Dirección			
Longitudinal	10	21,74	2,02
Transversal	16	26,92	1,46
Temperatura			
Ambiente	16	28,50	1,46
110°C	10	20,16	2,02

5.4.3.3. DefMax (deformación máxima a la rotura)

La variabilidad observada de este parámetro no permitió atribuir ningún efecto significativo de la concentración de partículas, ni de la dirección y temperatura de ensayo a este parámetro,

obteniéndose un valor medio de la deformación de rotura del 15,8%.

5.4.3.4. Mod_Young (módulo de Young)

En el análisis de la varianza aplicado a las muestras con un 4% de dispersante, se ven el efecto altamente significativo de la temperatura de ensayo, así como el de la concentración de nanopartículas y el de la dirección de ensayos sobre dicho módulo. Los mayores niveles de significación conseguidos al analizar este parámetro en relación con la carga y la tensión de rotura, puede atribuirse al hecho de que la determinación del módulo inicial se efectúan en las primeras etapas de deformación de las probetas, mientras que para la determinación de los otros parámetros, se ha de producir la rotura, que para este grupo de probetas ha sido muy irregular.

Análisis de la Varianza para Mod_Young [Mpa]

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFECTOS PRINCIPALES					
A:NP	44482,4	1	44482,4	18,45	0,0003
B:Dirección [0L 1T	21269,9	1	21269,9	8,82	0,0071
C:T [0_Amb 1_110]	1,47735E7	1	1,47735E7	6128,06	0,0000
RESIDUOS	53037,5	22	2410,8		
TOTAL (CORREGIDO)	1,60999E7	25			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

Los valores medios para los distintos niveles de los factores controlados, utilizando muestras con un 4% de dispersante, se presentan a continuación:

Módulo de Young (media y error estándar) en MPa

Nivel	Nº ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	26	1133,63	
%NP			
1	14	1175,69	13,34
2	12	1091,57	15,26
Dirección			
Longitudinal	10	1102,53	16,96
Transversal	16	1164,72	12,28
Temperatura			
Ambiente	16	1953,09	12,28
110°C	10	314,16	16,96

A parte de la influencia lógica de la temperatura en la disminución del módulo de Young, cabe

señalarse el efecto negativo de la concentración de nanopartículas de SiC en dicho parámetro, ya que al aumentar esta concentración del 1% al 2%, el módulo disminuye en 100MPa, aproximadamente.

Tanto los parámetros de fluencia (tensión, deformación y módulo), como el trabajo de rotura, no han podido atribuirse de manera significativa a ninguno de los factores controlados.

Para estudiar el efecto del dispersante, se han utilizado las muestras que contenían un 2% de nanopartículas.

5.4.3.5. Carga_Max (resistencia máxima a la rotura)

Las muestras que contienen un 2% de nanopartículas permiten estimar el efecto del dispersante y también la dirección y la temperatura de ensayo sobre este parámetro. Se observa en el siguiente cuadro de análisis de la varianza la significación de todos los factores controlados, siendo el más relevante la temperatura de ensayo.

Análisis de la Varianza para Carga máx [N]

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFECTOS PRINCIPALES					
A:Disp	339,044	1	339,044	7,46	0,0116
B:Dirección [0L 1T	272,876	1	272,876	6,00	0,0219
C:T [0_Amb 1_110]	899,605	1	899,605	19,79	0,0002
RESIDUOS	1090,82	24	45,4509		
TOTAL (CORREGIDO)	2227,49	27			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

Resistencia a la rotura (media y error estándar) en N

Nivel	Nº ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	28	25,11	
%Dispersante			
2	16	28,75	1,69
4	12	21,47	2,06
Dirección			
Longitudinal	12	21,85	2,06
Transversal	16	28,38	1,69
Temperatura			
Ambiente	16	31,04	1,69
110°C	12	19,18	2,06

5.4.3.6. Tens_Max (tensión máxima de rotura)

Análisis de la Varianza para Tens_Max [Mpa]

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFECTOS PRINCIPALES					
A:Disp	383,068	1	383,068	7,55	0,0112
B:Dirección [0L 1T	227,171	1	227,171	4,48	0,0449
C:T [0_Amb 1_110]	1371,07	1	1371,07	27,01	0,0000
RESIDUOS	1218,14	24	50,7558		
TOTAL (CORREGIDO)	2777,46	27			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

Tensión máxima (media y error estándar) en MPa

Nivel	Nº ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	28	27,58	
%Dispersante			
2	16	31,45	1,78
4	12	23,72	2,18
Dirección			
Longitudinal	12	24,61	2,18
Transversal	16	30,56	1,78
Temperatura			
Ambiente	16	34,90	1,78
110°C	12	20,27	2,18

El efecto del dispersante sobre la tensión máxima es negativo, por lo tanto, al aumentar del 2 al 4%, este parámetro disminuye de 31 a 24 Mpa, aproximadamente. El efecto de la dirección y la temperatura son consistentes con los obtenidos cuando se ha considerado el efecto de las nanopartículas en este parámetro.

5.4.3.7. Def_Max (deformación máxima a la rotura)

Se ha aplicado el análisis de la varianza para estudiar el efecto del dispersante, y también el de la dirección y temperatura de ensayo sobre este parámetro. El efecto del dispersante es prácticamente muy poco significativo sobre la deformación de rotura.

Análisis de la Varianza para Def_Máx [%]

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFECTOS PRINCIPALES					
A:Disp	16252,4	1	16252,4	4,06	0,0553
B:Dirección [0L 1T	19325,0	1	19325,0	4,82	0,0380
C:T [0_Amb 1_110]	24000,0	1	24000,0	5,99	0,0221
RESIDUOS	96144,8	24	4006,03		
TOTAL (CORREGIDO)	168393,0	27			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

Deformación máxima (media y error estándar) en %

Nivel	Nº ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	28	32,50	
%Dispersante			
2	16	57,70	15,82
4	12	7,31	19,38
Dirección			
Longitudinal	12	5,03	19,38
Transversal	16	59,98	15,82
Temperatura			
Ambiente	16	1,88	15,82
110°C	12	63,12	19,38

Parece ser que la concnetración de dispersante a nivel global, disminuye el porcentaje de deformación máxima. No obstante, el parámetro más relevante es el de la temperatura, que da valores más altos para los ensayos efectuados a 110°C.

5.4.3.8. Mod_Young (módulo de Young)

Al analizar este parámetro se observa el efecto muy significativo de la temperatura y una cierta significación de la concentración de dispersante, que hace disminuir el módulo de Young.

Análisis de la Varianza para Mód_Young [Mpa]

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFECTOS PRINCIPALES					
A:Disp	12689,1	1	12689,1	4,68	0,0406
B:Dirección [0L 1T	6195,49	1	6195,49	2,29	0,1435
C:T [0_Amb 1_110]	1,69184E7	1	1,69184E7	6244,42	0,0000
RESIDUOS	65024,8	24	2709,37		

TOTAL (CORREGIDO)	1,79279E7	27
-------------------	-----------	----

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

Módulo de Young (media y error estándar) en MPa

Nivel	N°ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	28	1121,18	
%Dispersante			
2	16	1143,45	13,01
4	12	1098,92	15,94
Dirección			
Longitudinal	12	1105,63	15,94
Transversal	16	1136,74	13,01
Temperatura			
Ambiente	16	1934,13	13,01
110°C	12	308,24	15,94

5.4.3.9. Wrot (energía de rotura)

En este parámetro, la concnetración de dispersante prácticamente no presenta ninguna significación. De todos modos, la variabilidad de los resultados experimentales es muy elevada, y el bajo número de muestras ensayadas no permite sacar conclusiones definitivas.

Análisis de la Varianza para Wrotura [mJ]

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Disp	338079,0	1	338079,0	3,34	0,0803
B:Dirección [0L 1T	483922,0	1	483922,0	4,77	0,0389
C:T [0_Amb 1_110]	581672,0	1	581672,0	5,74	0,0248
RESIDUOS	2,43282E6	24	101367,0		
TOTAL (CORREGIDO)	4,14015E6	27			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

Energía de rotura (media y error estándar) en mJ

Nivel	N°ensayos	Media	Error Estándar
Media Total	28	157,86	
%Dispersante			
2	16	272,78	79,60
4	12	42,94	97,48
Dirección			
Longitudinal	12	20,37	97,48

Transversal	16	295,35	79,60
Temperatura			
Ambiente	16	7,13	79,60
110°C	12	308,60	97,48

Los valores de fluencia (tensión, deformación y módulo) no presentan ninguna significación atribuible a los efectos estudiados.

5.4.4. Influencia del nanoSiC en el comportamiento térmico de los composites de PET: parámetros de la curva de calorimetría diferencial de barrido

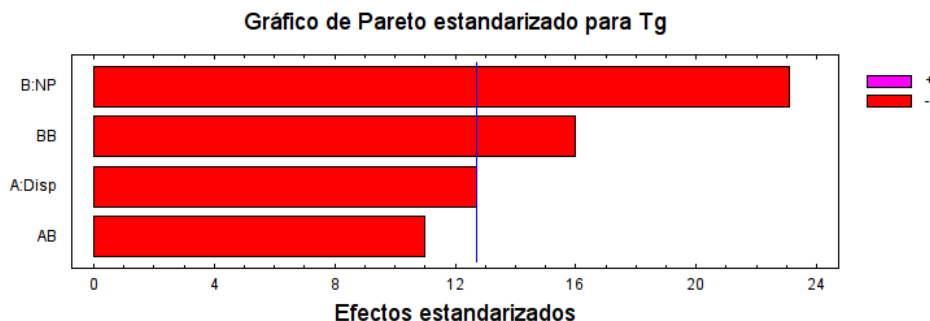
	NP	Disp	Tg	Tf	ΔH	%PET	X
7.1	1	2	78,2	246,7	42,62	0,97	37,36
7.2	1	4	78,2	246,7	43,26	0,95	38,72
7.3	2	2	79,4	247,3	41,88	0,96	37,10
7.4	2	4	77,8	246,3	42,29	0,94	38,26
7.5	3	2	76,1	246,3	38,65	0,95	34,60
7.6	3	4	72,3	246,3	44,79	0,93	40,95

5.4.4.1. Tg (temperatura de transición vítrea determinada por ensayo de DSC)

- Magnitud de los efectos estimados para Tg

promedio = 78,6 +/- 0,12
 A:Disp = -1,8 +/- 0,14
 B:NP = -4,0 +/- 0,17
 AB = -1,9 +/- 0,17
 BB = -4,8 +/- 0,3

Los errores estándar están basados en un error total con 1 g.l.



Magnitud de los efectos en el diagrama de Pareto.

Se aprecia la influencia altamente significativa de la concentración de nanopartículas, en sus

componentes real y cuadrática, y también la influencia de la concentración de dispersante, que presenta una cierta interacción con la concentración de nanopartículas.

- Significación de los efectos

Análisis de la Varianza para Tg

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Disp	4,86	1	4,86	162,00	0,0499
B:NP	16,0	1	16,0	533,33	0,0275
AB	3,61	1	3,61	120,33	0,0579
BB	7,68	1	7,68	256,00	0,0397
Error Total	0,03	1	0,03		
Total (corr.)	32,18	5			
R-cuadrado = 99,91%					
Error Estándar de Est. = 0,17 °C					

La concentración de partículas y dispersante prácticamente explican toda la variación que se observa en la temperatura de transición vítrea cuando se utilizan estas nanopartículas de carburo de silicio (99,9%). La variable más significativa se refiere a la concentración de partículas, seguida del efecto de la concentración del dispersante. Se mantiene la interacción concentración de dispersante con concentración de partículas, porque su nivel de significación es ligeramente superior al 5%.

- Ecuación de regresión ajustada

La ecuación del modelo ajustado es:

$$T_g = 70,0 + 1,0 \cdot \text{Disp} + 10,45 \cdot \text{NP} - 0,95 \cdot \text{Disp} \cdot \text{NP} - 2,4 \cdot \text{NP}^2$$

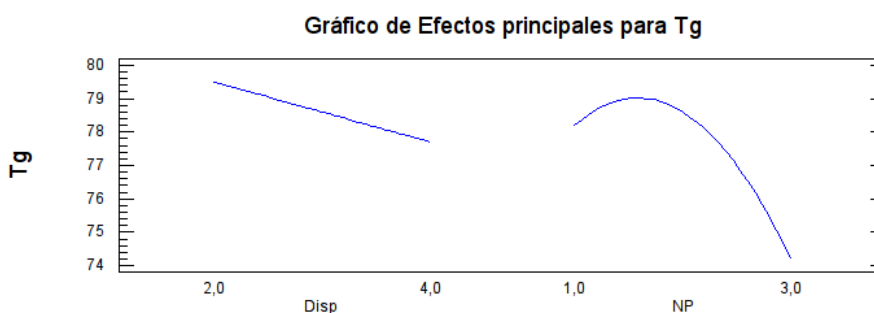


Gráfico de respuesta de Tg para la concentración de dispersante y partículas para los valores medios del resto de variables.

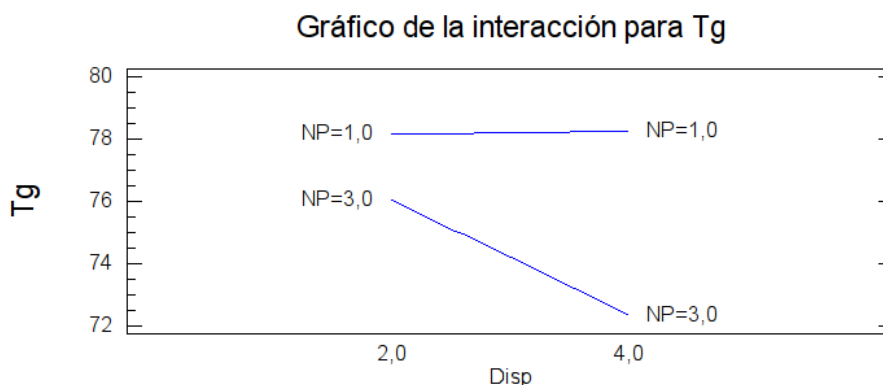
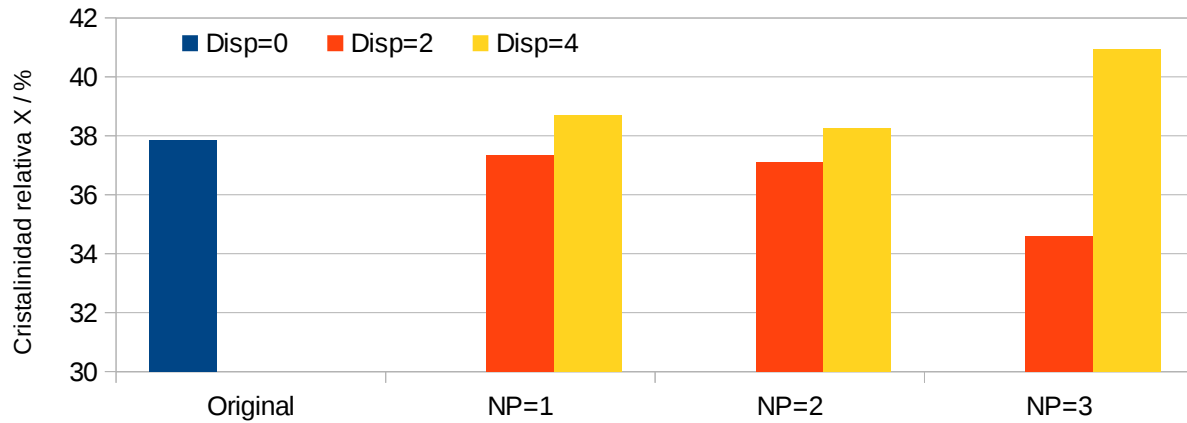


Gráfico de respuesta de Tg en función del dispersante para los niveles extremos de concentración de nanopartículas.

En el primer gráfico se observa que para el 3% de concentración de partículas disminuye significativamente la temperatura de transición vítrea. También se observa el efecto de la concentración de dispersante en la disminución de esta temperatura. La interacción entre estas variables se aprecia claramente en el gráfico inferior, donde el efecto de la concentración de las nanopartículas sobre la disminución de TG es muy superior cuando se efectúa con un 4% de dispersante, y se compara con la disminución que se observa al 2% de dispersante. Debido a la mayor dispersión de las partículas se produce el efecto de mayor movilidad entre las cadenas del polímero.

Los valores de la temperatura de pico de fusión, tanto del material sin partículas como de los materiales compuestos formados a partir de poliéster, se encuentran entre 246 y 247°C, no apreciándose ningún efecto significativo de la concentración de partículas y dispersante en este parámetro. Sí que se observa, en relación con las muestras sin nanopartículas, un incremento global de la temperatura de unos 2°C.

Composite PET/NanoSiC



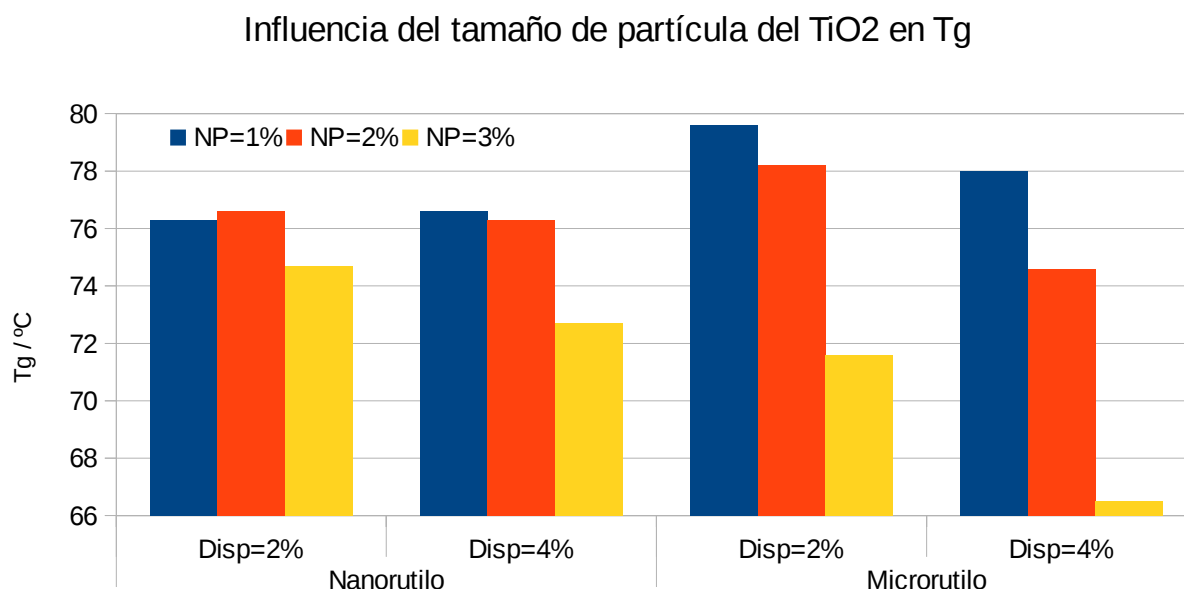
Evolución de la cristalinidad relativa del Pet reforzado con partículas, en función de la concentración de nanopartículas y dispersante.

Para concentraciones de dispersante bajas (2%), no se aprecia ningún efecto en el incremento de la cristalinidad. Parece que al 3% de nanopartículas, la cristalinidad incluso es inferior. Cuando el dispersante que se aplica es del 4%, se observa un incremento en la cristalinidad significativo cuando se utilizan un 3% de nanopartículas.

6. Discusión

6.1. Influencia del tamaño de partícula del TiO₂ (rutilo) en las características de los materiales compuestos PET/partículas: análisis calorimétrico

De la presentación de los resultados obtenidos en el análisis calorimétrico de los composites obtenidos con micro y nano rutilo, en idénticas concentraciones de partícula y dispersante, se obtienen los gráficos que se presentan a continuación.



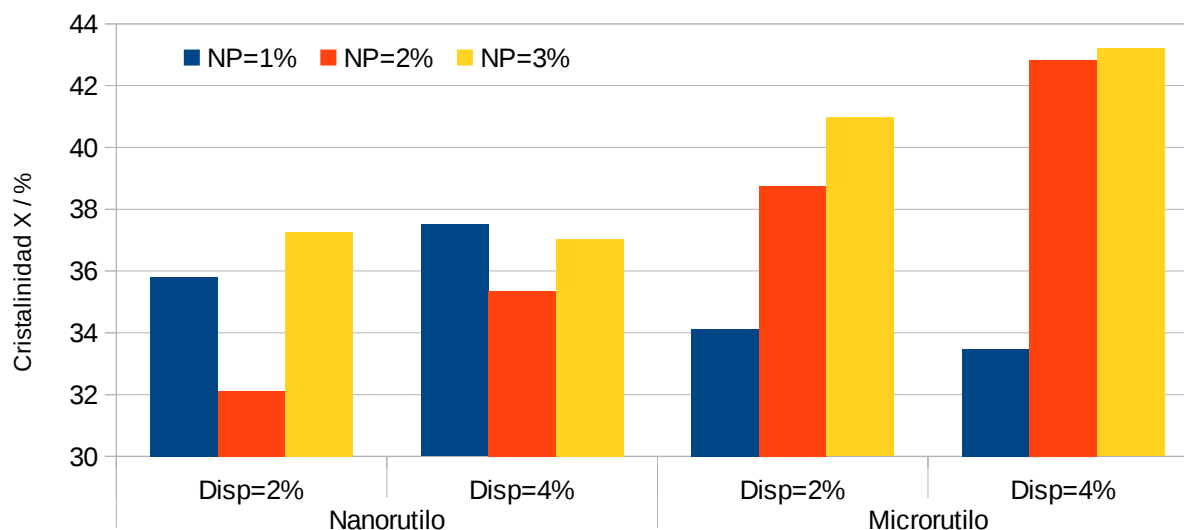
F611-Gráfico de barras con los valores de T_g en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

La temperatura de transición vítrea está relacionada con los niveles de enlace de la zona amorfa del material compuesto. Se observa que cuando el refuerzo es nanorutilo, se obtienen variaciones en T_g inferiores a las que provoca la inclusión de microrutilo. Con nanorutilo no se aprecian grandes diferencias cuando las concentraciones son del 1 y 2%, con T_g algo superiores a los 76°C. Cuando la proporción aumenta al 3%, la T_g disminuye, y de manera más intensa cuando la proporción de dispersante es del 4%. Estos resultados sugieren que el nanorutilo, en concentración del 3%, y con una distribución más homogénea en el seno del polímero, facilitaría la movilidad de las cadenas de la zona amorfa del polímero, actuando en cierta manera como

plastificante.

En relación con los resultados obtenidos con el microrutilo, parece que un mayor tamaño de partícula da mayor intensidad a los efectos que se observan. Las mayores temperaturas de transición vítrea se consiguen a proporciones del 1 y 2%, de micropartículas, insinuándose un efecto de disminución de la T_g , con el aumento de la proporción. Este efecto es mucho más intenso cuando se pasa a concentraciones del 3%, en que se consiguen las menores temperaturas de transición vítrea. En el caso del microturilo, el efecto de una mayor concentración de dispersante disminuye la temperatura de transición vítrea, favoreciendo la movilidad de las cadenas de la zona amorfa. Esto puede atribuirse al efecto estérico del tamaño de la partícula, que provocaría mayores separaciones entre las cadenas de la zona amorfa.

Influencia del tamaño de partícula del TiO_2 en la cristalinidad



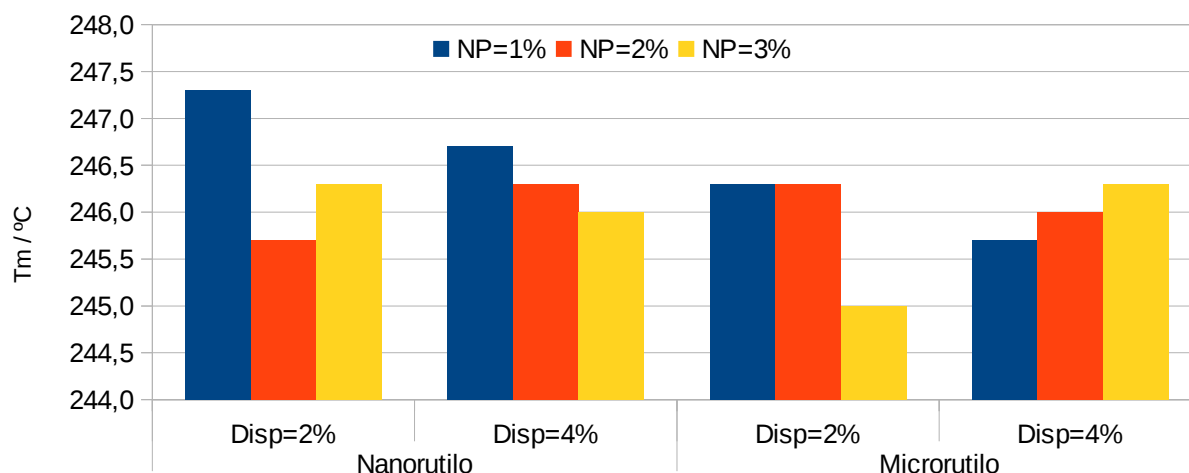
F612-Gráfico de barras con los valores de cristalinidad relativa en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

En relación con la cristalinidad de las muestras de PET con rutilo, cuando se utilizan nanopartículas, se observa que las variaciones de cristalinidad a distintas concentraciones no son muy elevadas, obteniéndose los niveles más bajos de cristalinidad al 2% de nanopartículas. El dispersante favorece la cristalinidad de las nanopartículas cuando se aplican a concentraciones del 1 y del 2%.

Cuando se incluyen micropartículas, las concentraciones del 1% conducen a niveles más bajos de cristalinidad que con las nanopartículas, pero a concentraciones superiores se obtienen niveles de cristalinidad más elevados. El efecto del dispersante a concentraciones del 2 y del 3% de

partículas favorece la cristalinidad, de manera que se potencia el efecto de agregación de las partículas. Los niveles más elevados de cristalinidad se obtienen con microrutilo a concentraciones del 2 y 3% de partículas, y un 4% de dispersante.

Influencia del tamaño de partícula del TiO₂ en T_m(pico)



F613-Gráfico de barras con los valores de la temperatura de pico de fusión en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

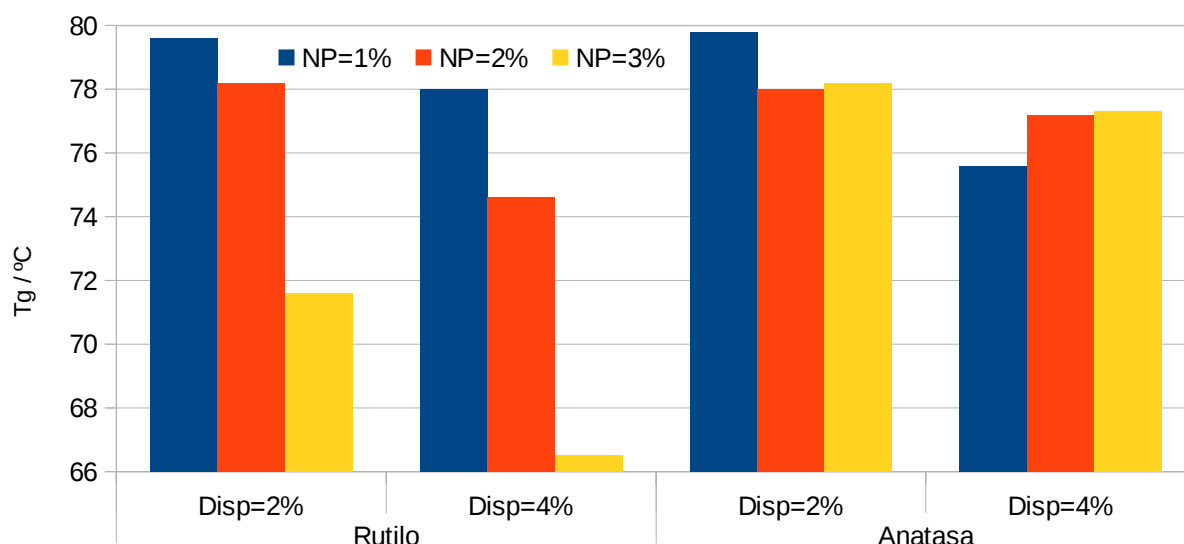
En relación con la temperatura de pico de fusión, la influencia de la concentración de nanopartículas es muy relevante cuando se utilizan concentraciones del dispersante del 2%. Para el nanorutilo, se observa una disminución muy acusada de esta temperatura cuando se pasa del 1 al 2%, mientras que para microrutilo, esta diferencia se observa cuando se pasa del 2 al 3%. Para concentraciones de dispersante del 4%, las diferencias entre atribuibles al tamaño de la partícula, son muy pequeñas, resultando en temperaturas ligeramente más elevadas en el caso de las nanopartículas.

Como conclusión más relevante, puede indicarse que la mayor cristalinidad que se consigue con el microrutilo a concentraciones del 2 y el 3%, y un 4% de dispersante, conlleva diferencias muy acusadas en la T_g, de manera que para el 3% de microrutilo conduce a la T_g más baja. Una mayor cristalinidad parece combinarse con mayor movilidad en las cadenas de la zona amorfa. De todos modos, hay que tener en cuenta que las diferencias entre los distintos valores de temperaturas de pico de fusión no son muy importantes.

6.2. Influencia de la forma cristalográfica del TiO_2 (rutilo y anatasa) en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas: análisis calorimétrico

De la presentación de los resultados obtenidos en el análisis calorimétrico de los composites obtenidos con microrutilo y microanatasa, en idénticas concentraciones de partícula y dispersante, se obtienen los gráficos que se presentan a continuación.

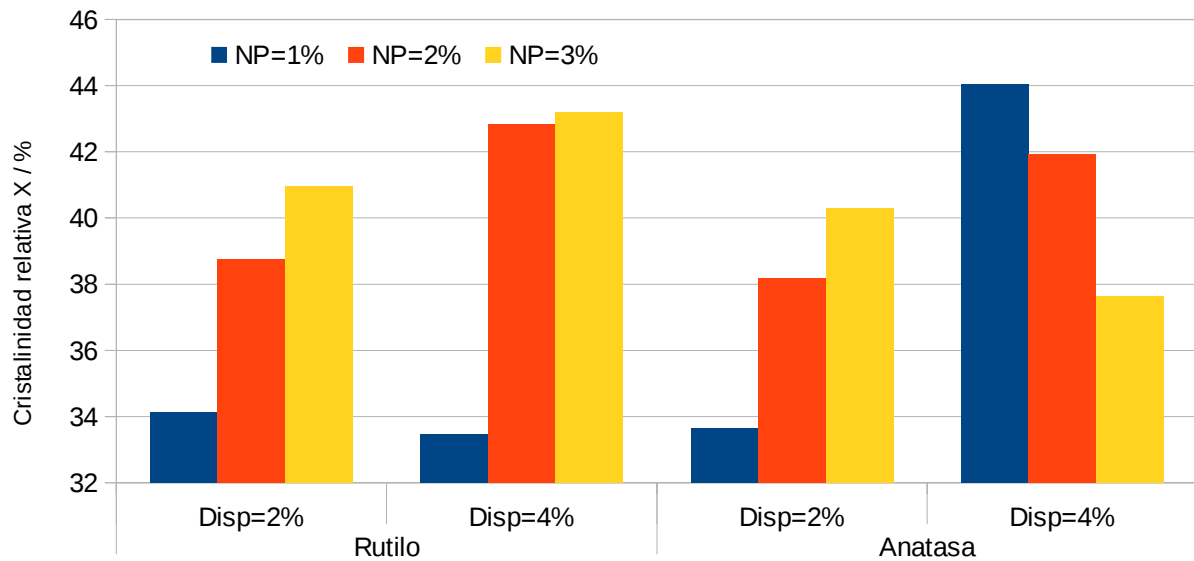
Influencia de la forma cristalográfica del TiO_2 en T_g



F621-Gráfico de barras con los valores de T_g en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

En relación con la temperatura de transición vítrea, los efectos observados en el microrutilo de la concentración de partículas sobre la T_g y la influencia del dispersante, no aparecen de manera tan evidente cuando cambia la forma cristalina a microanatasa. En general, en el caso de la anatasa, el efecto de la concentración sobre la cristalinidad no es relevante, salvo en el caso del 1%, y el efecto del dispersante es más intenso en esta concentración de partículas. La utilización de microanatasa no modifica en gran manera este parámetro.

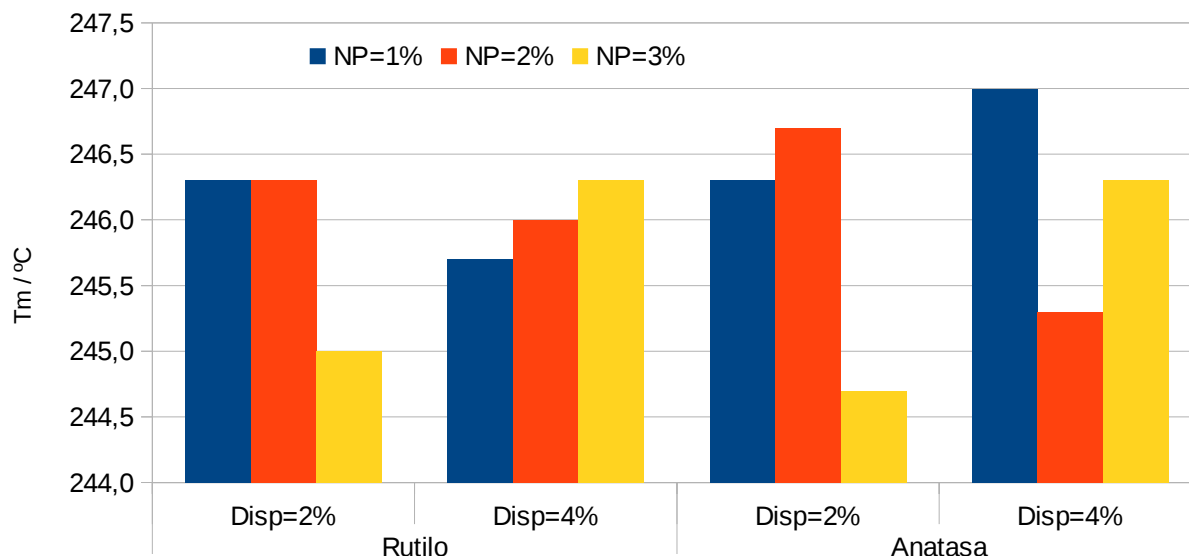
Influencia de la forma cristalográfica del TiO_2 en la cristalinidad



F622-Gráfico de barras con los valores de cristalinidad relativa en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

En relación con la cristalinidad, el comportamiento del microrutilo y la microanatasa a un 2% de dispersante prácticamente es idéntico. A concentraciones del 4% de dispersante, presentan un comportamiento contrario: al aumentar la concentración de microrutilo, la cristalinidad aumenta de manera muy importante cuando la concentración supera el 1%, mientras que la microanatasa, con la que se consigue la mayor cristalinidad a concentraciones del 1%, va disminuyendo la cristalinidad con el aumento de la concentración de partículas.

Influencia de la forma cristalográfica en Tm(pico)



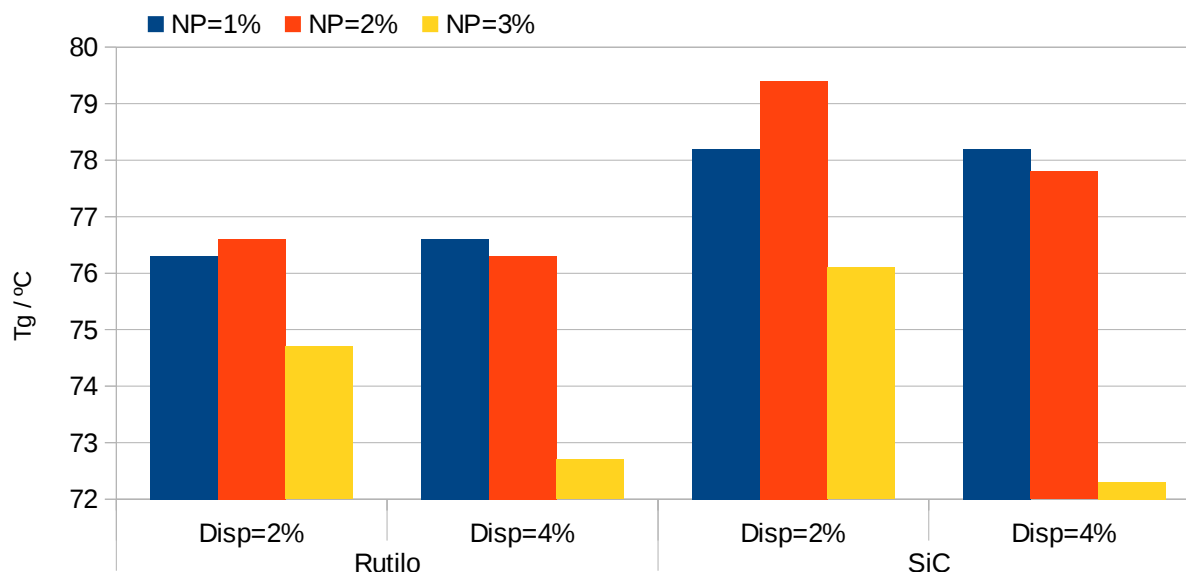
F623-Gráfico de barras con los valores de la temperatura de pico de fusión en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

En relación con la temperatura de pico de fusión, a concentraciones del 2% de dispersante tampoco se observan diferencias entre el microrutilo y la microanatasa, mientras que para el 4% de dispersante, la temperatura más elevada de fusión se obtiene para concentraciones del 1% de partículas en el caso de la anatasa, relacionados con cristales más perfectos y mayor cristalinidad.

6.3. Influencia del tipo de nanopartículas en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas: análisis calorimétrico

De la presentación de los resultados obtenidos en el análisis calorimétrico de los composites obtenidos con nano rutilo y nano carburo de silicio, en idénticas concentraciones de partícula y dispersante, se obtienen los gráficos que se presentan a continuación.

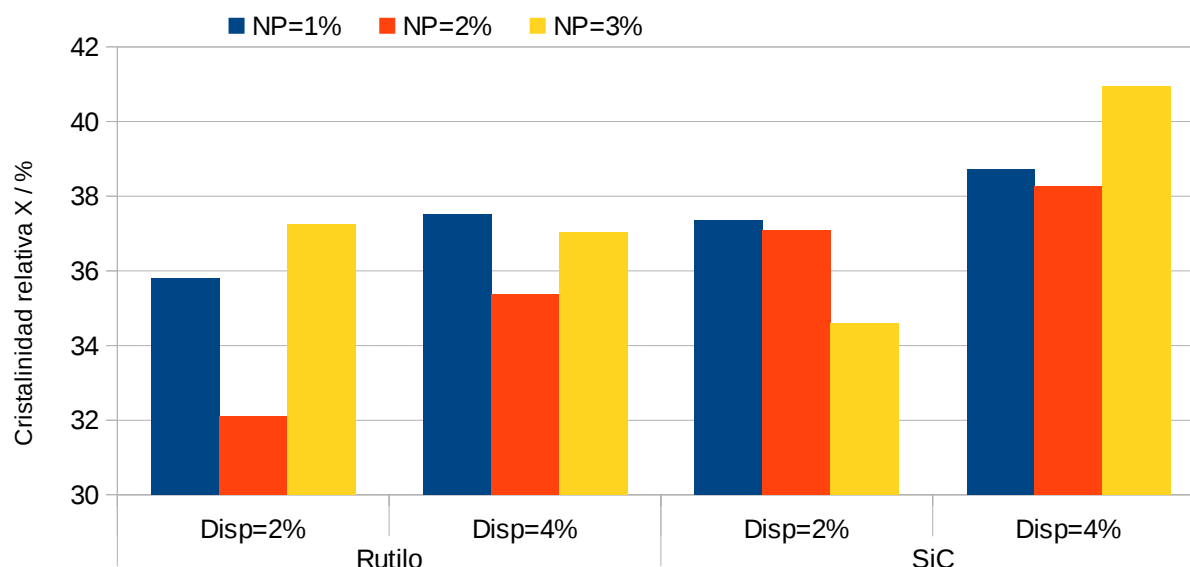
Influencia del tipo de nanopartícula en la Tg



F631-Gráfico de barras con los valores de Tg en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

En este gráfico se observa la influencia del tipo de nanopartícula en la evolución de Tg. Para concentraciones del 2% de dispersante, la Tg más elevada se obtiene a concentraciones de nanopartículas intermedias (2%), con variaciones más acusadas y valores más elevados para el carburo de silicio. Para concentraciones de dispersante del 4%, los valores más bajos de Tg se obtienen para las concentraciones más elevadas de nanopartículas (3%), también con variaciones mucho más acusadas entre las distintas concentraciones de nanopartículas para el carburo de silicio. La Tg con un valor más bajo (mayor facilidad para el movimiento de cadenas en la zona amorfa) se consigue para un 3% de nanocarburo de silicio y concentración de dispersante del 4%.

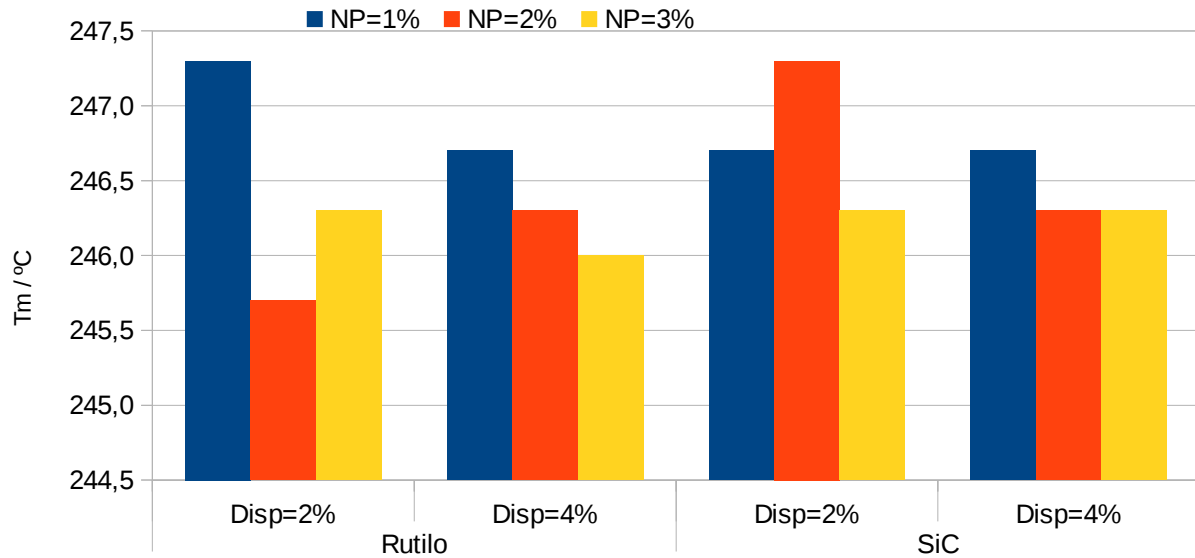
Influencia del tipo de nanopartícula en la cristalinidad



F632-Gráfico de barras con los valores de cristalinidad relativa en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

El efecto de la concentración de las nanopartículas en la cristalinidad depende del tipo de nanopartícula: para el nanorutilo, los valores más bajos de cristalinidad se consiguen con concentraciones intermedias de nanorutilo, de manera que a niveles más bajos o más elevados de nanopartículas, se consiguen cristalinidades superiores. Se aprecia siempre un efecto positivo de la concentración de dispersante en la cristalinidad, en particular para la concentraciones media y baja de nanopartículas. Para el nanocarburo de silicio, la influencia de la concentración de las nanopartículas en la cristalinidad se pone de manifiesto en las concentraciones más elevadas de éstas. Cuando se utiliza el 2% de dispersante, la cristalinidad que se consigue con un 3% de nanopartículas es la más baja, mientras que cuando el dispersante es del 4%, la cristalinidad que se consigue es la más elevada. En todos los casos, se aprecia un efecto positivo de la concentración de dispersante sobre la cristalinidad. Para concentraciones de nanopartículas entre el 1 y 2%, se consiguen mejores niveles de cristalinidad con el carburo de silicio. Para niveles del 3% de partículas, si la concentración de dispersante es del 2%, las mejores cristalinidades se consiguen con el nanorutilo, mientras que si la concentración de dispersante es del 4%, la mejor cristalinidad se consigue con nanocarburo de silicio.

Influencia del tipo de nanopartícula en T_m (pico)



F633-Gráfico de barras con los valores de la temperatura de pico de fusión en función de la concentración de partículas y dispersante en composites de PET.

Las diferencias más elevadas que se observan en las temperaturas de pico de fusión se dan en el nanorutilo cuando se utilizan concentraciones de dispersante del 2%, y más concretamente para concentraciones de partículas del 1 y 2%. El resto de variaciones, para cualquier combinación de partículas y dispersante, son mucho más pequeñas, no superando ni 1°C.

6.4. Influencia del tipo y/o tamaño de partículas en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas: análisis termomecánico (TMA)

Nivel de significación de los efectos (probabilidad de que sean debidos al azar) y nivel de explicación sobre los parámetros									
	A (NP)	B (Disp)	AA	AB	C (Dir)	AC	BC	R ² [%]	Tipo
TD on	ns	ns	0,10	0,10	ns	ns	ns	59,84	Nanorutilo
	ns	ns	ns	ns	1,00	ns	1,00	45,36	Microanatasta
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	NanoSiC
TE on	1,30	ns	0,00	ns	1,00	ns	2,50	84,44	Nanorutilo
	0,00	ns	ns	ns	ns	ns	ns	46,07	Microanatasta
	0,00	1,10	ns	3,00	ns	ns	ns	62,92	NanoSiC
TD inf	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Nanorutilo
	2,40	ns	ns	4,30	ns	ns	ns	38,00	Microanatasta
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	NanoSiC
TE inf	ns	ns	ns	0,01	ns	ns	0,15	71,59	Nanorutilo
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Microanatasta
	0,01	0,11	ns	0,75	ns	ns	ns	73,68	NanoSiC
Tymin	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Nanorutilo
	ns	1,09	ns	ns	ns	3,50	ns	41,63	Microanatasta
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	NanoSiC
TD end	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Nanorutilo
	2,40	ns	ns	4,20	ns	ns	ns	38,00	Microanatasta
	2,30	ns	ns	ns	ns	ns	ns	30,00	NanoSiC
Tsoft	ns	3,50	ns	ns	ns	ns	ns	27,10	Nanorutilo
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Microanatasta
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	NanoSiC
TE end	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Nanorutilo
	ns	0,63	ns	ns	ns	ns	ns	29,26	Microanatasta
	0,01	0,98	ns	ns	ns	ns	ns	60,35	NanoSiC
Tymax	ns	ns	ns	5,56	4,80	ns	ns	32,56	Nanorutilo
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Microanatasta
	ns	ns	ns	1,25	ns	ns	ns	27,66	NanoSiC
Dinf	0,09	ns	4,88	0,00	ns	ns	ns	71,71	Nanorutilo
	0,04	0,17	1,37	0,21	ns	3,53	ns	77,80	Microanatasta
	0,55	ns	0,44	ns	ns	ns	ns	48,47	NanoSiC
Einf	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Nanorutilo
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	Microanatasta
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	NanoSiC
D	0,72	ns	ns	0,01	ns	ns	ns	65,18	Nanorutilo
	0,06	0,12	1,63	0,32	ns	2,76	ns	77,34	Microanatasta
	2,65	ns	0,22	ns	ns	ns	ns	46,00	NanoSiC
DeltaE	ns	3,40	0,08	0,01	ns	ns	ns	71,60	Nanorutilo
	0,07	0,18	0,67	ns	ns	3,12	ns	71,89	Microanatasta
	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,00	NanoSiC

La tabla anterior presenta los distintos parámetros que se puede obtener en el análisis termomecánico, relacionándolos con las transiciones térmicas que los polímeros experimentan desde estado vítreo, hasta la zona de reblandecimiento previa a la fusión. Un primer grupo de parámetros están asociados al inicio de la transición vítrea, y entre los más relevantes se observa que la TEon (temperatura de inicio en la caída del módulo de Young) alcanza los niveles más elevados de explicación en la variación de la respuesta, atribuibles a la concentración de nanopartículas, proporción de dispersante, e incluso a este nivel, interviene la dirección de ensayo como parámetro significativo. Una segunda respuesta con menores niveles de explicación sería la temperatura de inflexión en la caída del módulo de Young, que normalmente se toma como Tg determinada con el análisis termomecánico.

Como el análisis termomecánico permite valorar de manera relativa la fracción de zona amorfa y

cristalina por la caída del módulo de Young, y la velocidad con la que se produce esta caída por la máxima velocidad de desplazamiento de la flecha, o bien por la caída de dicho módulo, se ha analizado Dinf (velocidad máxima de caída de la flecha) y ΔE (caída del módulo de Young), por relación entre módulo de Young inicial y el módulo de Young obtenido después de la transición vítrea, cuando los fenómenos de reordenación interior por temperatura hacen que el desplazamiento y la carga aplicada vuelvan a estar en fase.

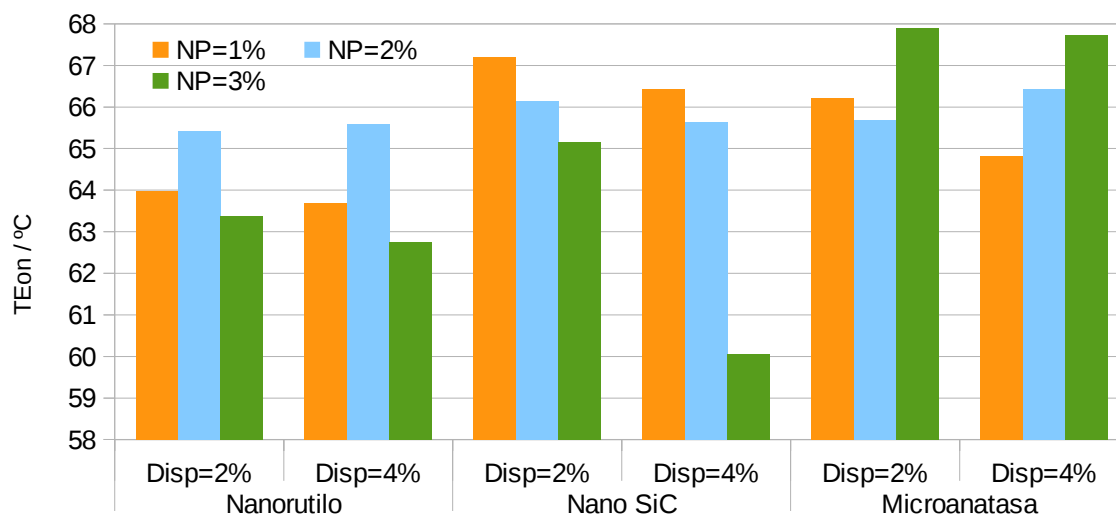
Estos cuatro parámetros que han presentado los mayores niveles de explicación, son los que se van a considerar para estudiar la influencia de la concentración de nanopartículas y de dispersante, en el comportamiento termomecánico de estos materiales compuestos.

6.4.1. TEon

Tabla de valores medios de temperatura de inicio de caída del módulo de Young (TEon) para los diferentes nanocomposites en función de la concentración de dispersante y nanopartículas.

%NP/DISP		Nanorutilo TEon	Microanatasa TEon	Carburo de Silicio TEon
1	2	63,98	66,22	67,20
1	4	63,68	64,82	66,44
2	2	65,42	65,69	66,14
2	4	65,59	66,43	65,63
3	2	63,38	67,90	65,15
3	4	62,75	67,74	60,05

Influencia del tipo y tamaño de partículas en TEon



F6441-Diagrama de barras de TEon en función del tipo y tamaño de partícula, su concentración y la proporción de dispersante utilizada en la preparación de los composites.

En el gráfico de barras anterior se aprecia la diferencia de comportamiento entre los distintos tipos de partículas estudiados. Así como en el nanorutilo no se aprecia ninguna influencia de la concentración de dispersante en la temperatura de inicio de la transición vítrea determinada por TEon, en el nano carburo de silicio el dispersante induce una ligera disminución de esta temperatura a concentraciones de partícula entre el 1 y el 2%, siendo muy relevante la disminución que se observa con el 3%. En el caso de la microanatasa, los valores de TEon son los más elevados, y la influencia del dispersante es más intensa a concentraciones del 1% de partículas.

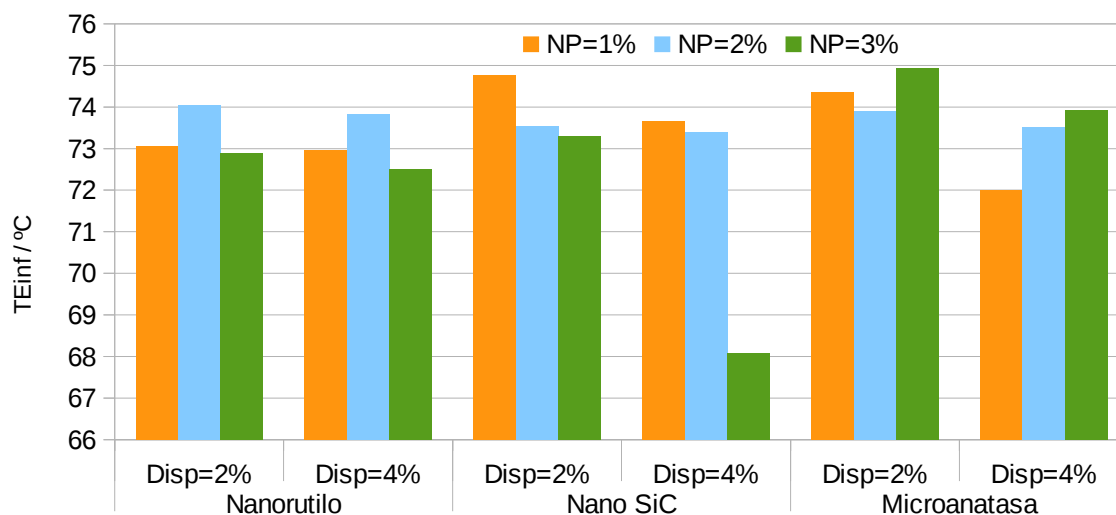
Los valores más elevados de TEon que se observan son los que se obtienen para un 3% de microanatasa, cualquiera que sea la concentración de dispersante, mientras que el valor más bajo se obtiene para un 3% de nano carburo de silicio cuando se ha aplicado con un 4% de dispersante. Los valores más elevados de TEon se relacionan con una zona amorfa con un fuerte nivel de interacción entre cadenas, mientras que los valores más bajos están relacionados con una movilidad más elevada. Las menores diferencias entre nanopartículas se observan para valores intermedios de TEon que se obtienen a concentraciones de 2% de nanopartículas, independientemente de la concentración de dispersante. Esto indica que las propiedades de estos composites no serán muy distintas entre sí.

6.4.2. TEinf

Tabla de valores medios de temperatura del punto de inflexión en la caída del módulo de Young (TEinf) de caída del módulo de Young para los diferentes nanocomposites en función de la concentración de dispersante y nanopartículas.

%NP/DISP		Nanorutilo	Microanatasa	Carburo de Silicio
		TEinf	TEinf	TEinf
1	2	73,05	74,35	74,77
1	4	72,95	71,99	73,66
2	2	74,05	73,9	73,55
2	4	73,84	73,51	73,40
3	2	72,88	74,92	73,29
3	4	72,5	73,93	68,08

Influencia del tipo y tamaño de partículas en TEinf



F6421-Diagrama de barras de TEinf en función del tipo y tamaño de partícula, su concentración y la proporción de dispersante utilizada en la preparación de los composites.

En relación con la TEinf, o temperatura del punto de inflexión en la caída del módulo de Young, se ha analizado por cuanto es un parámetro utilizado para la determinación por análisis termomecánico de Tg. Los niveles de explicación son inferiores a los que se han alcanzado con

TEon, por cuanto es de esperar que las variaciones atribuibles al tipo y tamaño de partícula, a la concentración de las mismas y a la proporción de dispersante, sean inferiores a las observadas en aquel parámetro.

En el nanorutilo no se observan diferencias en relación con la concentración de dispersante, y los valores más elevados de TEinf se obtienen, también en este caso, para concentraciones de partículas del 2%. En el nano carburo de silicio, el dispersante induce una disminución de esta temperatura para concentraciones del 1 y del 3% de nanopartículas, si bien e el 2%, prácticamente se observan diferencias atribuibles al dispersante. También en este caso, las mayores diferencias se observan para concentraciones de partículas del 3%. En la microanatasa, con concentraciones del 2% de dispersante se obtienen los valores más elevados de TEinf, con pequeñas diferencias en este parámetro, siendo el valor máximo el que se consigue para un 3% de partículas. El incremento en la concentración de dispersante induce una disminución de esta temperatura a todas las concentraciones de partículas.

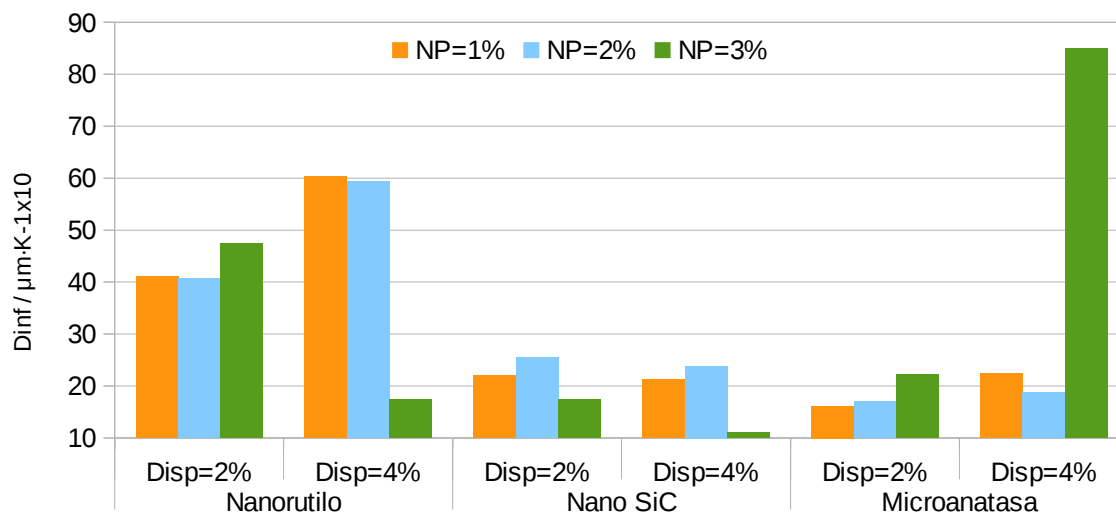
Los valores más elevados de TEinf se consiguen con concentraciones de dispersante del 2%, aplicando nano carburo de silicio al 1%, o bien microanatasa al 3%, mientras que los valores más bajos se obtendrían, como en el caso anterior, para un 3% de nanocarburo de silicio, aplicado con un 4% de dispersante.

6.4.3. Dinf

Tabla de valores medios del punto de inflexión de la curva de desplazamiento (Dinf) para los diferentes nanocomposites en función de la concentración de dispersante y nanopartículas.

%NP/DISP		Nanorutilo Dinf	Microanatasa Dinf	Carburo de Silicio Dinf
1	2	-41,07	-16,13	-22,11
1	4	-60,23	-22,41	-21,26
2	2	-40,61	-17,075	-25,43
2	4	-59,36	-18,74	-23,85
3	2	-47,33	-22,22	-17,29
3	4	-17,34	-85,04	-11,06

Influencia del tipo y tamaño de partículas en Dinf



F6431-Diagrama de barras de Dinf en función del tipo y tamaño de partícula, su concentración y la proporción de dispersante utilizada en la preparación de los composites.

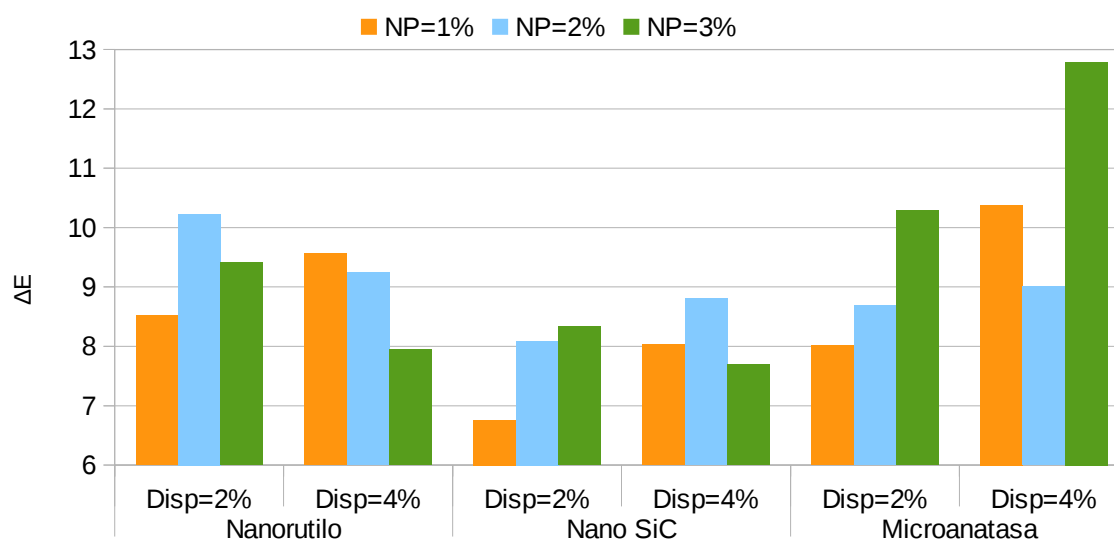
Dinf representa la máxima velocidad de deformación (incremento de la flecha) con la temperatura que se produce en la zona de transición vítrea. En los resultados experimentales se aprecia que el nanorutilo presenta valores intermedios de Dinf para concentraciones de 1 y 2% de partículas, que al aumentar el dispersante se incrementa la velocidad de deformación, y que para valores del 3% de partículas, la influencia del dispersante es contraria: se reduce de manera drástica este valor cuando la concentración de dispersante pasa del 2 al 4%. Cuando se utiliza nanocarburo de silicio, los valores de Dinf son bajos y no presentan grandes variaciones entre sí, obteniéndose los niveles más elevados para concentraciones del 2% de partículas. En relación con la microanatasa, cuando se aplica con un 2% de dispersante, su comportamiento parece similar con el que se obtendría con nano carburo de silicio: lo mismo podría afirmarse cuando se aplica con un 4% de dispersante si las concentraciones de partículas se encuentran entre el 1 y el 2%. Destaca el ascenso súbito de Dinf, cuando para una concentración de dispersante del 4%, la concentración de partículas pasa del 2 al 3%. La caída de Dinf sube de manera considerable, reduciendo, por consiguiente, la amplitud de temperaturas de la zona de la transición vítrea.

6.4.4. ΔE

A continuación se muestran los valores medios de la caída relativa del módulo de Young (ΔE) para los diferentes nanocomposites en función de la concentración de dispersante y nanopartículas.

%NP/DISP		Nanorutilo ΔE	Microanatasa ΔE	Carburo de Silicio ΔE
1	2	8,51	8,02	6,76
1	4	9,56	10,38	8,03
2	2	10,23	8,69	8,09
2	4	9,24	9,00	8,80
3	2	9,42	10,28	8,33
3	4	7,94	12,79	7,69

Influencia del tipo y tamaño de partículas en ΔE

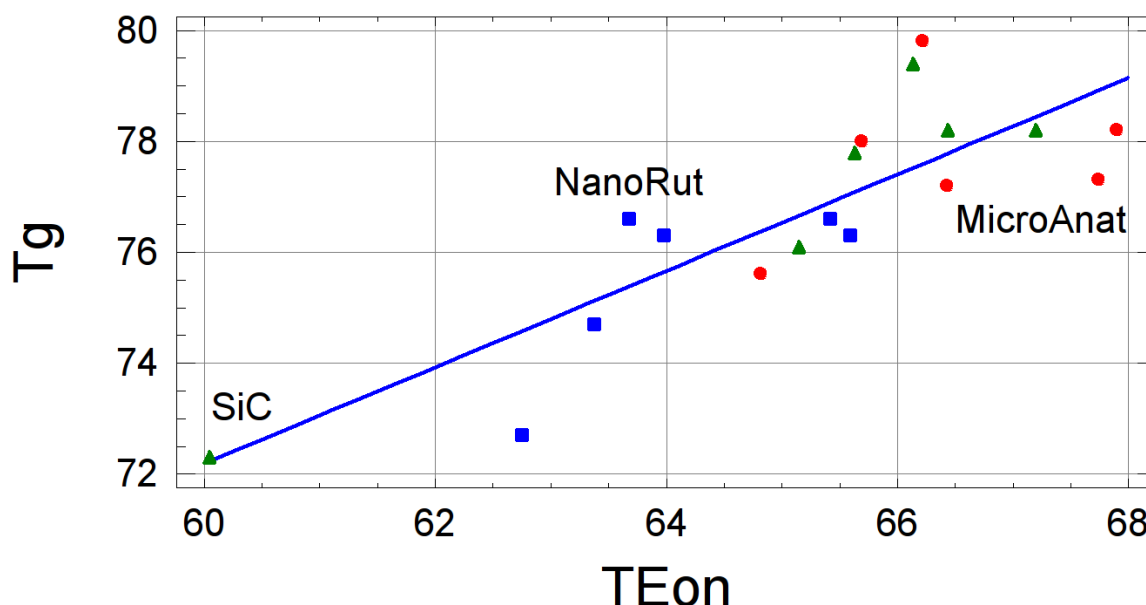


F6441-Diagrama de barras de ΔE en función del tipo y tamaño de partícula, su concentración y la proporción de dispersante utilizada en la preparación de los composites.

La caída del módulo de almacenamiento (componente real del módulo de Young) puede atribuirse fundamentalmente a la contribución de la zona amorfa en el módulo de Young, que se produce por la transición vítrea de los fenómenos de relajación y relajación interna que puedan producirse. Diversos autores han relacionado esta caída con la cristalinidad relativa (29), por consiguiente, cuanto mayor sea esta caída, habrá una mayor presencia de zona amorfa en el polímero. Los valores más bajos se obtienen para el nanocarburo de silicio. El nano rutilo para cualquier concentración de dispersante, y la microanatasa para un 2% de dispersante, presentan valores intermedios de caída de módulo, mientras que la microanatasa con 4% de dispersante,

proporciona el valor más elevado. Este valor se relaciona con el valor más elevado de Dinf, que es la máxima velocidad de deformación durante la Tg.

6.4.5. Relación entre la temperatura de transición vítrea determinada por DSC y la temperatura de inicio de caída del módulo de Young determinada por TMA



6.5. Influencia del tipo de partícula para diferentes tamaños de partículas en las características de los materiales compuestos PET/micropartículas

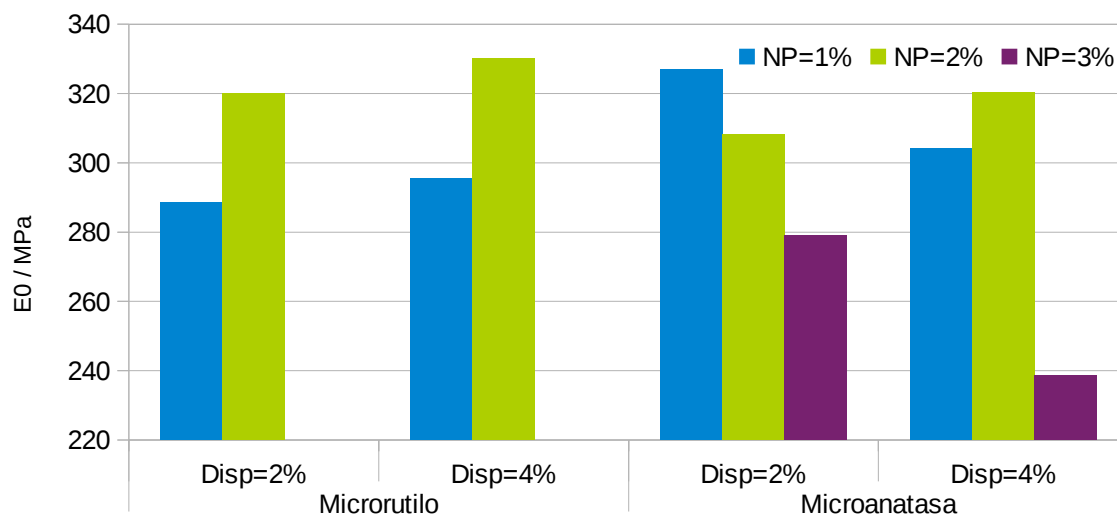
6.5.1. Propiedades mecánicas de tracción

La determinación de las propiedades supone la preparación de probetas adecuadas, que ha sido uno de los problemas más importantes a superar en este trabajo. En algunos casos, no ha sido posible obtener las probetas necesarias debido a la fragilidad elevada de las láminas que se deben cortar. La fragilidad de las probetas a temperatura ambiente han distorsionado los resultados que se pueden obtener a esta temperatura, por cuanto la formación de cualquier pequeña grieta durante la preparación de la probeta provoca una rotura catastrófica al iniciar el ensayo, distorsionando los resultados. Por consiguiente, se ha decidido efectuar ensayos a una temperatura superior a la zona de transición vítrea.

Tabla de valores medios del módulo de Young a 110°C (E0) para diferentes formas cristalográficas de TiO₂ en función de la concentración de dispersante y nanopartículas.

%NP/DISP		Microrutilo E0	Microanatasa E0
1	2	288,62	327,02
1	4	295,59	304,08
2	2	320,00	308,26
2	4	330,05	320,27
3	2		278,98
3	4		238,59

Influencia de la forma cristalográfica en E0 a 110°C



F6551-Diagrama de barras del módulo inicial de los materiales compuestos obtenidos con dos formas diferentes de partículas cerámicas de TiO_2 a distintas concentraciones de partículas y dispersante.

En relación con el microrutilo, los valores más elevados se obtienen a una concentración del 2% de partículas, con una ligera influencia positiva de la concentración de dispersante. Los resultados obtenidos con la microanatasa no difieren en gran manera con los obtenidos con el microrutilo, si bien han podido ensayarse muestras de un 3% de partículas. A estas concentraciones se obtuvieron los valores más bajos de módulo. Concentraciones de microanatasa del 1% conducen a módulos más elevados que idénticas concentraciones de microrutilo, para las mismas proporciones de dispersante. Para concentraciones del 2%, los mejores resultados corresponden al microrutilo, siendo algo inferiores los que se consiguen con la microanatasa, si bien un incremento en la concentración de dispersante mejora los resultados. Las variaciones para un 1 y 2% de partículas en la microanatasa son más pequeñas que las que se observan para el microrutilo.

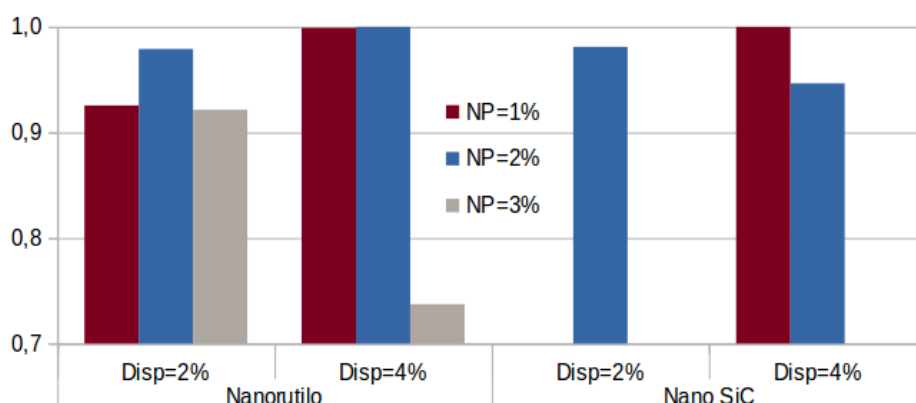
6.5.2. Propiedades mecánicas de flexión

Tabla de valores medios del módulo de Young a flexión para nanorutilo y módulo de Young a tracción para nano carburo de silicio a temperatura ambiente.

%NP/DISP		Nanorutilo E0 Flexión	Nano SiC E0 Tracción
1	2	5048,96	-
1	4	5450,25	2006,89
2	2	5340,75	1968,95
2	4	5455,55	1899,30
3	2	5027,32	-
3	4	4022,38	-

Para poder comparar las magnitudes de dos tipos de ensayo tan distintos en condiciones diferentes, se ha calculado la variación relativa del módulo de flexión para la serie 1 y del módulo de tracción para la serie 7, por división de los valores del módulo entre el módulo máximo. Así se dispone de la variación relativa de los parámetros atribuibles a las distintas muestras experimentales.

Variación relativa del módulo de flexión para nanorutilo
y del módulo de tracción para nano SiC a Tamb



F6521-Diagrama de barras de la variación relativa del módulo de flexión para los compuestos con nanorutilo, y del módulo de tracción para el nano carburo de silicio a temperatura ambiente, para distintas concentraciones de partículas y dispersante.

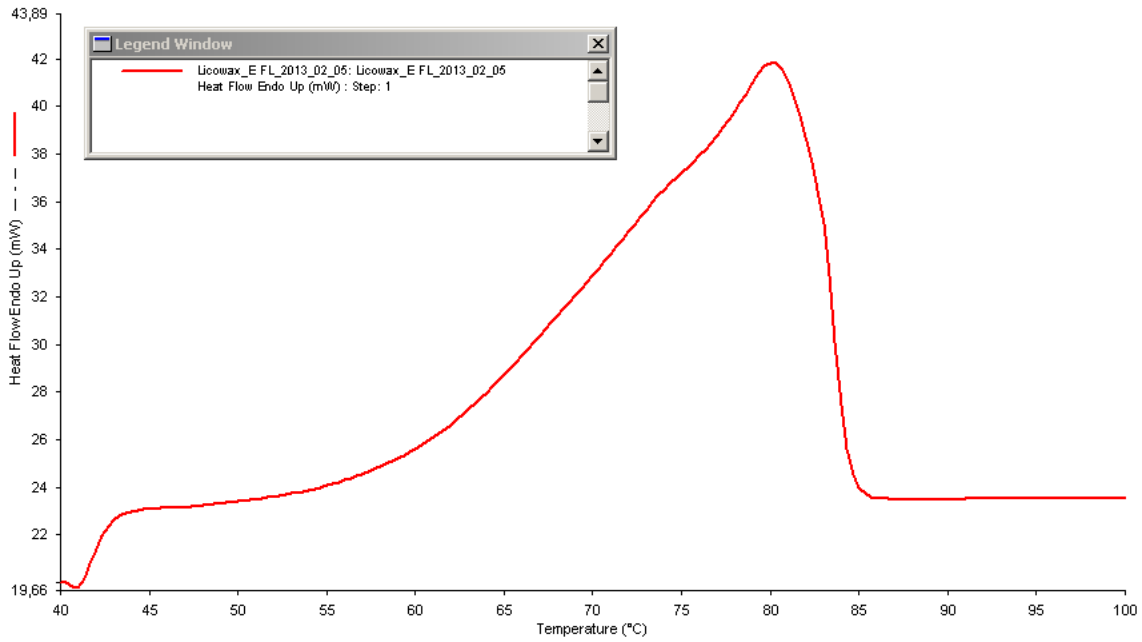
En el diagrama anterior, a pesar de la falta de resultados experimentales, y de tratarse de dos métodos de ensayo distintos, la comparación de la variación relativa de los módulos con distintas concentraciones de dispersante y partículas, permite afirmar que para el nanorutilo, los valores óptimo se obtienen a concentraciones del 2% de nanopartículas, con un 4% de dispersante, mientras que para el nano carburo de silicio el valor más elevado se obtiene para una

concentración de nanopartículas del 1%, con un 4% del dispersante. No obstante, la falta de resultados experimentales no permite sacar conclusiones más generales.

6.6. Influencia de los tipos de partículas sobre las propiedades más relevantes de los composites obtenidos

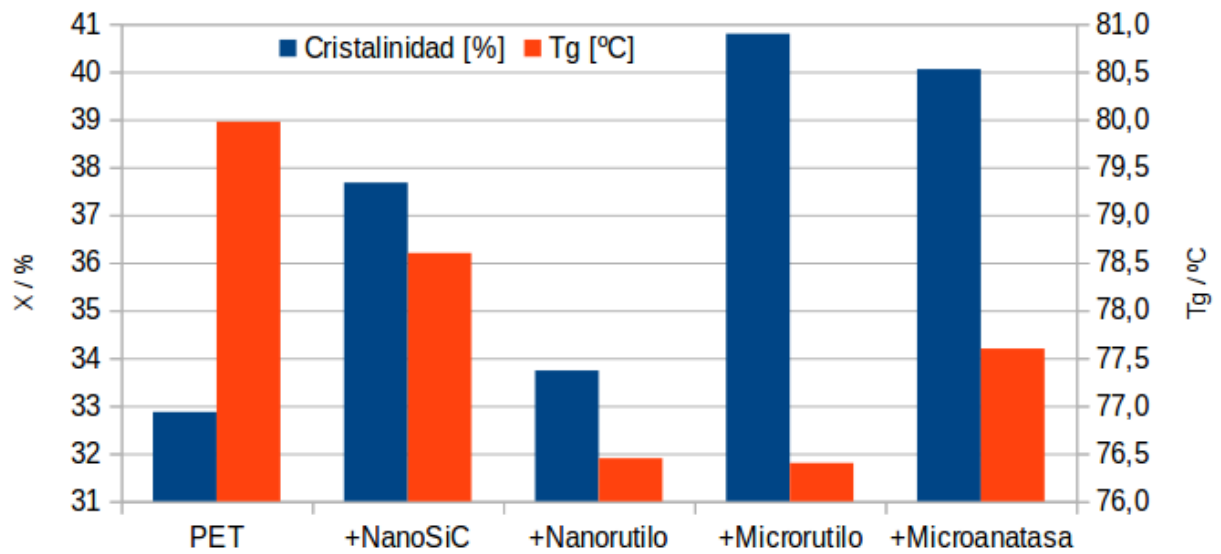
	Cristalinidad [%]	Tg [°C]	TE on [°C]	ΔE	Módulo inicial [Mpa] para 110°C
PET	32,87	79,98	61,43	9,34	311,30
+NanoSiC	37,68	78,60	65,89	8,45	320,85
+Nanorutilo	33,74	76,45	65,51	9,74	
+Microrutilo	40,80	76,40			324,69
+Microanatasa	40,05	77,60	66,06	8,84	312,88

Para estimar el efecto de las distintas nanopartículas utilizadas en la formación de materiales compuestos de PET, se han tomado los valores medios para las concentraciones de 2% de partícula, habida cuenta que se obtenían los mejores resultados a esta concentración, de los resultados más relevantes obtenidos en calorimetría diferencial de barrido, análisis termomecánico y ensayo de tracción a 110°C. En la primera gráfica se observa la evolución de la cristalinidad y la temperatura de transición vítrea obtenidas por calorimetría diferencial de barrido. Todos los materiales compuestos presentan cristalinidades superiores a las de la matriz original de PET, si bien las micropartículas conducen a cristalinidades más elevadas. Esto puede deberse a que a causa de su mayor tamaño, pueden actuar con un efecto aglomerante superior al que presentarían las nanopartículas. La evolución de las temperaturas de transición vítrea de los materiales compuestos sigue la misma tendencia que presenta el parámetro TEon. Debido al solapamiento que se produce entre la transición vítrea del material compuesto y el pico de fusión del dispersante, la determinación de este parámetro puede explicar la variación en la Tg de la matriz de PET, que se sitúa por encima de los valores Tg de los materiales compuestos, tal y como se observa en la curva DSC del dispersante:



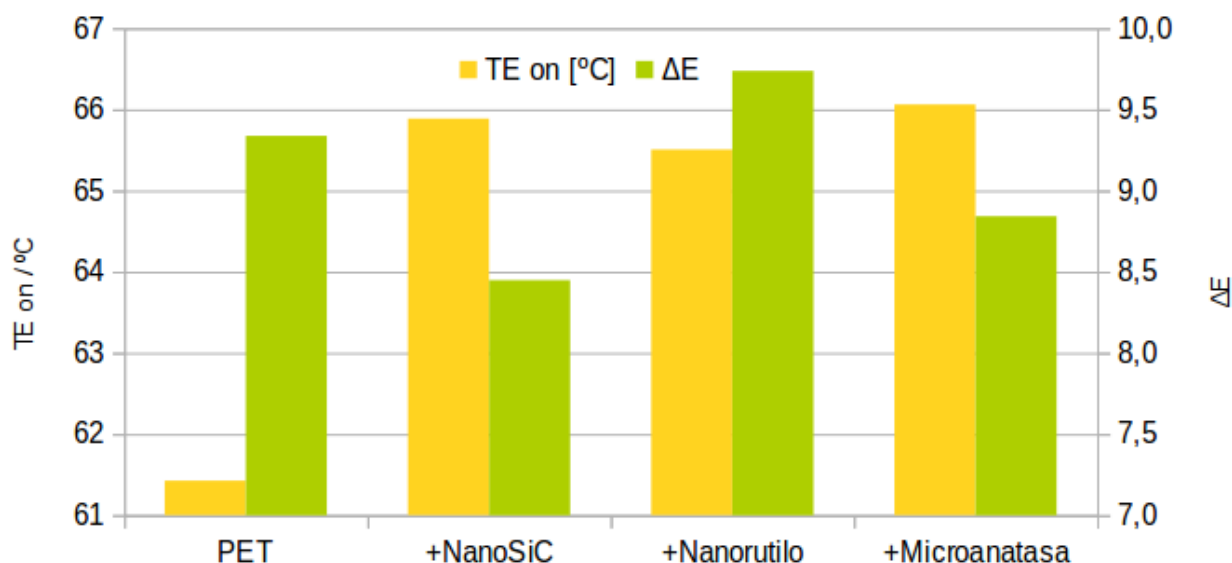
F661-Curva DSC del dispersante Licowax E.

Valores medios de los resultados del DSC para un 2% de partículas



F662-Diagrama de barras de la cristalinidad y la Tg de la matriz de PET sin y con partículas.

Valores medios de los resultados del TMA para un 2% de partículas



F663-Diagrama de barras de la TEon y de ΔE de la matriz de PET sin y con partículas.

La inclusión de partículas en la matriz de poliéster estabiliza la zona amorfa haciendo aumentar la temperatura TEon de inicio en la caída del módulo de Young. El mayor incremento se observa cuando se incluyen partículas de microanatasas. La contribución de la zona amorfa en el módulo de Young que se mide por la caída de este módulo con la temperatura disminuye cuando se incluyen partículas de nano carburo de silicio, y aumenta con la inclusión de nanorutilo.

En relación con el módulo de Young a 110°C, se observa que los materiales reforzados con microrutilo presentan los valores más elevados de rigidez.

7. Conclusiones

La obtención de materiales compuestos de PET con inclusión de partículas de diferente tamaño y composición (nanoSiC, nanorutilo, microrutilo, microanatasa), a concentraciones entre el 1 y el 3%, y con concentraciones de dispersante de entre el 2 y el 4%, ha permitido estudiar la evolución de sus propiedades utilizando diferentes técnicas de análisis de polímeros.

1) Aplicación de la calorimetría diferencial de barrido (DSC): con esta técnica se ha podido estudiar la influencia del tamaño de partícula de rutilo, la de la forma cristalográfica del TiO₂ (microrutilo y microanatasa), y la influencia del tipo de nanopartícula (nanorutilo y nanoSiC), en sus transiciones térmicas determinadas por esta técnica.

1.1) Influencia del tamaño de partícula del rutilo: se ha observado que las mayores T_g se obtienen a proporciones entre el 1 y el 2% de partículas, que el microrutilo conduce a mayores niveles de cristalinidad en proporciones del 2 y el 3% en relación con el nanorutilo, y que las variaciones de la temperatura de fusión de pico entre los distintos tamaños de partículas son pequeñas.

1.2) Influencia de la forma cristalográfica del TiO₂: de la comparación de las distintas formas cristalográficas del TiO₂ (microrutilo y microanatasa), las T_g más elevadas se consiguen con la microanatasa, en particular a concentraciones más elevadas del 2 y 3%. La cristalinidad aumenta con la concentración de partículas en el microrutilo, con los valores más elevados entre el 2 y el 3% de partículas, se aprecia un efecto positivo del dispersante en la cristalinidad, y con la anatasa aparece una tendencia inversa, de manera que la cristalinidad más elevada se consigue con un 1% de microanatasa y un 4% de dispersante. En relación con la temperatura de pico de fusión, no se aprecian grandes variaciones, salvo que la más elevado se corresponde con aquella que da mayor cristalinidad (1% de microanatasa y 4% de dispersante).

1.3) Influencia del tipo de nanopartículas: al comparar distintos tipos de nanopartículas (nanorutilo y nanoSiC), se observa que las T_g se mantienen a niveles similares cuando las concentraciones de partícula se encuentran entre el 1 y 2%, y que cuando se pasa al 3%, la T_g disminuye; el nanoSiC proporciona valores más elevados de T_g que el nanorutilo. En relación con la cristalinidad, no hay grandes diferencias entre los niveles de cristalinidad atribuibles al tipo de nanopartículas, si bien el nanoSiC con un 4% de dispersante conduce a valores más elevados de cristalinidad, en particular cuando se aplica a concentraciones del 3%; la cristalinidad más baja se correspondió con la aplicación del 2% de nanorutilo, con un 2% de dispersante. Las diferencias en la temperatura de pico de fusión son similares para los dos tipos de partículas.

2) Influencia del tipo y/o tamaño de partículas mediante la aplicación de análisis termomecánico (TMA): se ha estudiado la variación de dimensiones y propiedades de materiales compuestos de

PET con nanorutilo, nanoSiC y microanatasa, comparando los parámetros más relevantes relacionados con la concentración de nanopartículas y dispersante. Los parámetros seleccionados por su mayor significación con las variables del diseño experimental estudiado, han sido las siguientes:

- TEon (temperatura de inicio en la caída del módulo de Young).
- Dinf (velocidad máxima de deformación en la zona de la transición vítrea).
- ΔE (caída del módulo de Young a lo largo de la zona de transición vítrea, relajación y reordenación interna de la estructura-contribución de la zona amorfa al módulo).

2.1) TEon: los valores de este parámetro para concentraciones del 2% de partículas, son similares cualquiera que sea su tipo; esta concentración da los máximos valores para nanorutilo, en el caso del SiC concentraciones inferiores conducen a un incremento de esta temperatura, mientras que para la microanatasa la concentración de partículas debe incrementarse para conseguir los valores más elevados.

2.2) Dinf: esta pendiente está relacionada con la amplitud de la zona de transición vítrea, por tanto con la heterogeneidad de los tipos de enlace existentes en la zona amorfa, presenta tres grupos de valores. Cuando se utiliza nanoSiC y microanatasa, se obtienen las caídas más bajas, por consiguiente, la zona amorfa presenta una gran variedad de tipos de enlaces. Cuando se aplica nanorutilo, la pendiente se incrementa de manera considerable, por lo que puede suponerse que los tipos de enlace de la zona amorfa son más homogéneos, excepto para una concentración de nanorutilo del 3% aplicado con un 4% de dispersante, en que se consigue una pendiente muy baja. La pendiente más elevada se consigue cuando se aplica un 3% de microanatasa con un 4% de dispersante, que se correspondería con la zona de transición vítrea más estrecha.

2.3) ΔE : para el nanoSiC se obtienen los valores más bajos; para el nanorutilo, para cualquier concentración de dispersante, y la microanatasa, para un 2% de dispersante, presentan valores intermedios de caída de módulo. La microanatasa, con un 4% de dispersante, proporciona los valores más elevados, lo cual favorece la contribución de la zona amorfa al módulo de Young.

3) Influencia del tipo para diferentes tamaños de partículas (propiedades mecánicas): de la determinación de propiedades mecánicas, en particular del módulo inicial que caracteriza el comportamiento elástico, se puede concluir lo siguiente: cuando se compara microrutilo con microanatasa efectuando ensayos de tracción a 110°C, se aprecia que los valores más elevados se obtienen a una concentración del 2% de partículas; para la microanatasa, los valores que se consiguen a esta concentración son algo inferiores, si bien cuando se pasa a una concentración del 3% se observa una disminución del módulo. Para comparar la influencia del nanorutilo y del nanoSiC en las propiedades mecánicas, se han valorado las variaciones relativas en el primer caso del módulo de flexión, y en el segundo del módulo de tracción a temperatura ambiente. Para el nanorutilo, los valores óptimos se obtienen a concentraciones de entre el 1 y 2% de

nanopartículas y un 4% de dispersante, mientras que para el nanoSiC, el valor más elevado se conseguiría con un 1% de nanopartículas, y un 4% de dispersante.

4) Influencia de los tipos de partículas sobre las propiedades más relevantes (DSC, TMA y propiedades mecánicas): de la comparación de los valores medios atribuibles a cada tipo de partícula estudiada (nanoSiC, nanorutilo, microrutilo y microanatasa), en relación con la matriz de PET, puede concluirse lo siguiente: los materiales compuestos presentan valores de cristalinidad más elevados que la matriz, con una aportación más relevante de las micropartículas en relación con las nanopartículas en este parámetro. La T_g también es inferior para todos los materiales reforzados, siendo el rutilo el que conduce a valores medios de T_g más bajos. También la temperatura de inicio de la caída del módulo de Young (estabilidad térmica de la zona amorfa), es más elevada para los materiales reforzados con partículas, siendo la microanatasa la que proporciona valores superiores. La caída del módulo de Young, que mide la contribución de la zona amorfa a las propiedades mecánicas que se disipan con la temperatura, para los materiales reforzados con nanorutilo se obtienen valores superiores que para la matriz de poliéster, mientras que cuando el material incluye nanoSiC, la contribución de la zona amorfa de este parámetro es inferior.

Como conclusión global, podría afirmarse que, restringiéndonos a los parámetros ofrecidos con la calorimetría diferencial de barrido, el microrutilo es la partícula cerámica que proporciona mayores variaciones en las propiedades del material reforzado con una concentración del 2%.

8. Trabajos futuros

Los composites que se han estudiado en este trabajo han sido los siguientes:

Serie1 PET+TiO₂ Nanorutilo + LicowaxE.

Serie2 PET+TiO₂ Microrutilo + LicowaxE.

Serie4 PET+TiO₂ Microanatasa + LicowaxE.

Serie7 PET+SiC Nano + LicowaxE.

Posteriores trabajos a realizar para profundizar en el comportamiento y las características de estos materiales compuestos incluirían los siguientes:

1. Incluir en el trabajo las series que no se han estudiado en el presente trabajo, realizando sobre ellas todos los ensayos y análisis que se han hecho sobre las anteriores:

Serie3 PET+TiO₂ Nanoanatasa + LicowaxE.

Serie5 PET+CaF₂ Nano + LicowaxE.

Serie6 PET+CaF₂ Micro + LicowaxE.

2. Realizar sobre las muestras estudiadas en el presente trabajo los ensayos que no han podido realizarse: tracción en la serie 1, y TMA y tracción a temperatura ambiente en la serie 2.
3. Los ensayos de tracción a 110°C han puesto de manifiesto que la respuesta de estos materiales en la zona de fluencia originan un fenómeno conocido como de “ondas de estirado”. Sería interesante estudiar la influencia de la composición de los materiales compuestos sobre este fenómeno.

A modo de resumen, se incluye la siguiente tabla con todas las series que se han estudiado, y aquellas que podrían estudiarse en el futuro:

Planchas fabricadas, ensayadas y analizadas

Planchas fabricadas y ensayadas, pero no analizadas

Planchas fabricadas, pero no ensayadas ni analizadas

Ref.	NP%	Disp%	X=1(nanorutilo)			X=2(microrutilo)			X=3(nanoanatasa)			X=4(microanatasa)		
			TMA	DSC	Trac.	TMA	DSC	Trac.	TMA	DSC	Trac.	TMA	DSC	Trac.
X.1	1	2	x4	x1	x8		x1	x8				x4	x1	x(8+8)
X.2	1	4	x4	x1			x1	x8				x4	x1	x(7+8)
X.3	2	2	x4	x1	x8		x1	x8				x4	x1	x(8+8)
X.4	2	4	x4	x1	x8		x1	x8				x4	x1	x(8+5)
X.5	3	2	x4	x1	x8		x1					x4	x1	x(8+7)
X.6	3	4	x4	x1	x8		x1					x4	x1	x(8+6)
Ref.	NP%	Disp%	X=5(nanoCaF2)			X=6(microCaF2)			X=7(nanoSiC)					
			TMA	DSC	Trac.	TMA	DSC	Trac.	TMA	DSC	Trac.	TMA	DSC	Trac.
X.1	1	2	x4	x1	x8	x4	x1	x8	x4	x1	-			
X.2	1	4	x4	x1	x8	x4	x1	x8	x4	x1	x(8+6)			
X.3	2	2	x4	x1	x8	x4	x1	x8	x4	x1	x(8+8)			
X.4	2	4	x4	x1	x8	x4	x1	x8	x4	x1	x(8+4)			
X.5	3	2	x4	x1	x8	x4	x1	x8	x4	x1	-			
X.6	3	4	x4	x1	x8	x4	x1	x8	x4	x1	-			

T81-Tabla donde se indica el total de series disponible para realizar ensayos futuros, incluyendo aquellas que ya han sido analizadas.

9. Referencias Bibliográficas

1. Ramesh, V., Panda, B. P., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2012). Effect of surface-treated TiO₂ on non-isothermal crystallization behavior of poly trimethylene terephthalate nanocomposites. *Polymer Composites*, 33(12), 2177-2187.
2. Taniguchi, A., & Cakmak, M. (2004). The suppression of strain induced crystallization in PET through sub micron TiO₂ particle incorporation. *Polymer*, 45(19), 6647-6654.
3. Sánchez-Leija, R. J., Riba-Moliner, M., Cayuela-Marín, D., Domínguez-Espinós, O., & Sánchez-Loredo, M. G. (2014). Surface effect of two different calcium fluoride fillers on the non-isothermal crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 53(2), 173-190.
4. Gacen-Esbec, I. (2004). Modificación de la estructura fina de las fibras PET en el termofijado y en la tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas (Tesis Doctoral).
5. Mukhopadhyay, S. K. (1992). *Advances in fibre science*. Textile Institute.
6. Hearle, J. W. S. (1982). *Polymers and their properties, Volume 1: Fundamentals of structure and mechanics*. Ellis Horwood Ltd., Chichester.
7. Ortiz, E. M. V. (2008). La Sorción de yodo como método físico-químico de caracterización de la estructura fina de las fibras de poliamida 6: comparación con las propiedades tintóreas (Tesis Doctoral).
8. Dimtchova-Tzvetkova, M. (2006). Influencia de la estructura fina en la solubilidad de las fibras de poliamida 6 (Tesis Doctoral).
9. Verdú-Blasco, P. (2010). Filamentos elásticos de elastolefina de alta durabilidad obtenidos a partir de copolímeros de bloque de etileno-octeno de baja densidad mediante la tecnología de polimerización por transferencia de cadena para aplicaciones en indumentaria de uso profesional (Tesis Doctoral).
10. Amrein Tranche, M. (2012). Estudio de la viabilidad del uso de una mezcla fenol/agua en el ensayo de solubilidad diferencial del poliéster (Tesis Doctoral).
11. Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., & Yokoyama, T. (Eds.). (2007). *Nanoparticle technology handbook*. Elsevier.
12. Roig Montoro, Davinia (2014). Propiedades de las mezclas poliéster/fluorita en función del tamaño de partículas (Proyecto Final de Master).
13. GuiJuan Li, YuYuan Shi, ShouRui Fan, Xiang Yu (2007). Non-isothermal Melt Crystallization Kinetics for Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation. *Journal of Macromolecular Science, Part B*

Vol. 46, Iss. 6.

14. <http://www.webmineral.com/crystal/Tetragonal-DitetragonalDipyramidal.shtml#.U19qXaYrtUg>
15. <http://webmineral.com/crystal/Isometric-Hexoctahedral.shtml#.U19r26YrtUg>
16. http://www.utp.edu.co/~gcalles/Contenidos/Flexion_archivos/image025.jpg
17. <http://pslc.ws/macrog/images/dsc01.gif>
18. <http://www.pslc.ws/spanish/images/dsc08.gif>
19. http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/solido/din_rotacion/viga/viga.htm
20. Gacén, J. Ampliación a la morfología de las fibras químicas, Revista de la Industria textil, enero 1989, N 264, pp.88-94.
21. Cayuela, D.; Gacén, J., Contribution of the secondary crystallization to the overall crystallinity of heatset poliéster, Journal of Thermal Analysis, 1994, Vol. 41 pp.1599-1605.
22. Cayuela, D.; Manich, A. M.; Gacén, I.; Gacén, J. Determination of the Heatsetting Temperature of Polyester by TMA, J Therm Anal Calorim, 2003, 72, 729-735.
23. Manich, A. M.; Ussman, M.; de Castellar, M. D. y otros, Determination of the Pore Size Distribution on Natural fibres by Differential Scanning Calorimetry, Proceedings of the 2nd International Conference on EcoComposites (EcoComp 2003), Queen Mary University, London, 2003.
24. Manich, A. M.; Marino, P. N.; de Castellar, M. D.; Saldivia M.; Saurí R.M. Viscoelastic Modelling of Natural and Synthetic Textile Yarns, J Appl Polym Sci, 2000, 76(14), 2062-2067.
25. Manich, A. M.; de Castellar, M. D. Elastic Recovery and Inverse Relaxation of Polyester Staple Fiber Rotor Spun Yarns, Text.Res.J., 1992, 62, 4, 196-199.
26. Tipos de plásticos, Aditivación y Mezclado- <http://iq.ua.es/TPO/Tema2.pdf>
27. Cornment, Frédéric. Comportamiento térmico y mecánico de mezclas de PC/PET con altos contenidos de PC.
28. Callister, William. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 2. 1996. Ed. Reverte.
29. Manich AM, Carilla J, Miguel RAL, Lucas JM, Franco FGF, Montero LA, Cayuela D. Thermal transitions of polylactide false-twist textured multifilaments determined by DSC and TMA. J Therm Anal Calorim 2010; 99: 723-731.